UEBER DIE VESTNER'SCHE FÄLLUNG VON EISEN, KOBALT, NICKEL UND MANGAN

SOWIE ÜBER DIE

DIREKTE ÜBERFÜHRUNG DER SULFIDE DIESER METALLE IN WÄGBARE SAUERSTOFF-VERBINDUNGEN BEZW. METALL.

FRANZ STROHMEIER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0098

Über die Vestner'sche Fällung

von

Eisen, Kobalt, Nickel und Mangan

sowie über die

direkte Überführung der Sulfide dieser Metalle

in wägbare Sauerstoffverbindungen bezw. Metall.

Von der

Kgl. Technischen Hochschule zu München

zur Erlangung der Würde eines

DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

(Doktor-Ingenieurs)

genehmigte Dissertation.

Vorgelegt

von dem geprüften Lehramts-Kandidaten

Franz Strohmeier

aus **Obermenzing.**

Referent:

Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:

Prof. Dr. Andreas Lipp.

München.

Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.

1912.

Vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Herzlichen Dank schulde ich Herrn Dr. Karl Daniel, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und mich während ihrer Ausführung immer mit seinen Ratschlägen freundlichst und bereitwilligst unterstützte.

Die in früheren Jahren vielfach zur Abscheidung des Mangans, Eisens, Nickels und Kobalts verwendete Fällung mittels Schwefelammonium wurde wegen der allgemein bekannten Nachteile von Vestner[1]) durch eine neue Methode ersetzt, deren Ausführung nach seinen Angaben so bequem und rasch sich gestaltet, daß nun die Fällung der genannten Metalle als Sulfide zu einer der elegantesten Methoden gehört, über die wir beim analytischen Arbeiten verfügen. Nun haben sich aber bei der allgemeineren Einführung des Verfahrens nicht selten ganz erhebliche Schwierigkeiten ergeben, die darauf schließen ließen, daß die von Vestner gegebenen Vorschriften bei weitem noch nicht erschöpfend genug sind, um einem Mißlingen der Fällungsoperation unter allen Umständen vorzubeugen. Um nun die bestehenden, letzten Hindernisse, die einer allgemeineren Verwendung des Vestner'schen Verfahrens bis jetzt im Wege stehen, zu beseitigen, habe ich unternommen, die von Vestner gemachten Angaben einer genauen Kontrolle zu unterziehen und die sich dabei ergebenden Lücken auszufüllen.

[1]) Inauguraldissertation, München 1909.

Kontroll-Material.

1. Eine annähernd normale Nickelchlorid-Lösung.

Als Ausgangsmaterial zu deren Herstellung diente reines, garantiert kobaltfreies und auch als solches befundenes Nickelsulfat von Kahlbaum in Berlin.

400 gr $NiSO_4 + 7\ H_2O$ wurden in einem Liter reinen Wassers gelöst, auf Salzsäure $^1/_2$ normal gemacht, hierauf zur Entfernung etwa vorhandener Verunreinigungen durch Metalle aus der Schwefelwasserstoffgruppe in der Kälte eine Stunde lang ein rascher Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet, von einer leichten Trübung abfiltriert und der Schwefelwasserstoff durch Einleiten von Kohlensäure wieder entfernt. Die Neutralisation der Säure wurde mit der für 546 ccm normal Salzsäure zu 78,078 gr berechneten Menge calc Soda vorgenommen; auf Zugabe eines kleinen Ueberschusses entstand ein bleibender Niederschlag, der sich beim Filtrieren noch bedeutend vermehrte, infolge Bildung von basischem Karbonat. Ein Versuch, die Kohlensäure durch Erhitzen zu vertreiben, bewirkte eine noch stärkere Abscheidung, sodaß der entstandene Niederschlag in der Flüssigkeit solange mit konzentrierter Salzsäure tropfenweise behandelt werden mußte, bis er eben wieder in Lösung ging. Nun leitete ich 20 Minuten lang, um Zink abzuscheiden, einen starken Schwefelwasserstoffstrom ein und entfernte letzteren abermals mittels Kohlensäure. Der entstandene schwarze Niederschlag wurde in ein Becherglas gebracht, mit verdünntem Königswasser versetzt, unter öfterem Umrühren stehen lassen, später auf 40—50° erwärmt, zur Lösung gebracht, auf Zink untersucht und dessen Abwesenheit konstatiert. Die Nickellösung wurde nun, um sie von Resten ausgeschiedenen Schwefels zu befreien, nochmals filtriert, zur Oxydation etwa vorhandenen Eisens mit 10 ccm Bromwasser erwärmt und letzteres wieder vertrieben, damit bei

der nachher erfolgenden elektrolytischen Abscheidung des Nickels als Metall das Platin nicht angegriffen wurde. Da zur elektrolytischen Abscheidung des Nickels dessen Anwesenheit als Sulfat nötig ist, wurde die ganze Lösung zweimal mit Schwefelsäure eingedampft und mit Wasser aufgenommen. Die ammoniakalisch gemachte Lösung wurde nun der Elektrolyse unterworfen und Nickel auf folgende Weise als Metall abgeschieden:

Drei Platinschalen von je ca. 150 ccm Oberfläche wurden mit Salpetersäure gereinigt, am Brenner bei rauschender Flamme geglüht, um auch die letzten Spuren von anhaftendem Fett und Unreinigkeit, welche ein festes Anlegen des metallischen Nickels am Platin verhindern würden, zu beseitigen. In die so gereinigten Platinschalen kommen 5 gr. in wenig Wasser gelösten Ammonsulfats, 60 ccm 5fach normales Ammoniak und für die ersten Schalen 20 ccm (für die folgenden 40 ccm, da sich zeigte, daß unter sonst gleichbleibenden Bedingungen auch dann eine quantitative Fällung erzielt werden konnte) der Nickellösung.

Die so vorbereitete, intensiv blaue Nickellösung wurde nun vier Stunden lang der Elektrolyse unterworfen bei einer Stromspannung von 6 Volt und einer Stromstärke von 0,7—1 Ampère. Der zur Kontrolle durch einen Widerstand geleitete positive Strom wurde mit der Anode verbunden, die in die Flüssigkeit so als Platinscheibe eingetaucht war, daß sie $1^1/_2$ cm vom Boden der als Kathode dienenden Platinschale entfernt war. Mit fortschreitender Abscheidung des Metalls verschwand die Blaufärbung der Lösung. Als sie völlig farblos geworden, wurde geprüft, ob noch unabgeschiedenes Nickel in der Lösung vorhanden sei, indem man einige Tropfen auf ein Uhrglas brachte und mit Schwefelammonium behandelte. Da weder eine Fällung noch eine Blaufärbung eintrat, wurde eine größere Portion im Reagensglas auf die gleiche Weise geprüft. Nachdem auch hier keine Reaktion sich zeigte, konnte die elektrolytische Abscheidung als beendet betrachtet und der Strom unterbrochen werden. Die Flüssigkeit wurde hierauf abgegossen,

mehrmals mit Wasser ausgewaschen, dann mit Alkohol und zur Extraktion des letzteren mit Aether behandelt. Das auf diese Weise dargestellte metallische Nickel wurde nunmehr mit reiner, verdünnter Salzsäure unter Erwärmen bis zur vollständigen Lösung digeriert.

46 mal 40 ccm Lösung wurden auf dieselbe Art der Elektrolyse unterworfen. Um einen Anhaltspunkt für die Bestimmung der Konzentration auf Nickelmetall zu besitzen, brachte ich die in einer Schale aus 40 ccm Lösung abgeschiedene Nickelmenge zur Wägung und fand so **1,6438 gr.** Nickel.

Im ganzen wurden also abgeschieden:

ca. 1,6438 mal 46 = **75,61 gr.** Nickel.

Um Spuren mitgelösten Platins zu entfernen, wurde in die salzsaure Lösung Schwefelwasserstoff eingeleitet und von dem entstandenen geringen Niederschlag abfiltriert.

Hierauf wurde, um eine neutrale Lösung zu erhalten, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, mit Wasser aufgenommen, abermals eingedampft und nun mit soviel Wasser gelöst, daß die Flüssigkeit in Bezug auf Metall ungefähr normal war. Auf diese Weise erhielt ich 2,3 Liter Nickelchloridlösung. Zwecks einer genauen Gehaltsbestimmung derselben wurden zweimal je 10 ccm herauspipettirt und zunächst gewichtsanalytisch nach der von Vestner[1]) ausgearbeiteten Methode als Sulfid gefällt und als Oxyd zur Wägung gebracht.

Hierbei erhielt ich an Nickeloxyd:

0,3776 gr. 0,3772 gr.

Im Mittel also: 0,3774 gr.

woraus sich der Gehalt an metallischem Nickel pro 1000 ccm Lösung berechnet zu

29,67 gr.

Um auf Metall normal zu sein, sollte sie jedoch nur 29,35 gr im Liter enthalten, weshalb die 2,3 Liter auf 2,325 Liter aufgefüllt wurden. Das spezifische Gewicht der

[1]) Inauguraldissertation München 1909.

Lösung wurde als Mittel von zwei Bestimmungen bei 15° zu 1,0582 festgestellt.

Zur Bestimmung des Index pipettirte ich abermals 2 mal je 10 ccm dieser Lösung in kleinen Wägegläschen, bestimmte zunächst das Gewicht (10,5490 gr. und 10,5364 gr.) und darauf von jeder der beiden Proben den Gehalt an Nickel auf elektrolytischem Wege als Metall. Die beiden Bestimmungen ergaben:

0,2912 gr. Ni und 0.2939 gr. Ni

Die von mir entnommenen beiden Proben entsprechen also einem **genauen** Volumen von:

$$\frac{\mathbf{10{,}5490}}{1{,}0582} = 9{,}9688 \text{ ccm und } \frac{\mathbf{10{,}5364}}{1{,}0582} = 9{,}9563 \text{ ccm}$$

I. 9,9688 ccm ergaben 0,2912 gr. Metall
II. 9,9563 » » 0,2939 » »
19,9257 ccm ergaben 0,5851 gr. Metall

Demnach ermittelt sich der wirkliche Gehalt meiner Lösung nach der Gleichung:

$$19{,}9257 : 0{,}5851 = 1000 : x$$

zu **29,36 gr.** Metall im Liter gegen **29,35 gr.** woraus sich der Index berechnet zu

$$i = 1{,}0003.$$

2. Eine annähernd normale Kobaltchlorid-Lösung.

Als Ausgangsmaterial zu deren Herstellung diente reines, garantiert nickelfreies und auch als solches befundenes Kobaltsulfat von Kahlbaum in Berlin.

370 gr. Kobaltsulfat wurden analog wie bei Nickelsulfat zur Elektrolyse vorbereitet. Es zeigte sich auch hier geringe Verunreinigung aus der Schwefelwasserstoffgruppe. Nachdem der Schwefelwasserstoff mittels Kohlensäure entfernt, die mit Bromwasser oxydierte Flüssigkeit mit Soda neutralisiert und letzteres in geringem Überschuß zugegeben, um mit ausgefallenem Kobaltkarbonat auch vorhandenes Eisen zu entfernen, zeigten sich auch hier geringe Spuren von diesem Element. Das im Filtrat sich bildende basische Karbonat wurde mit etwas Salzsäure wieder in Lösung ge-

bracht, hierauf zur Trockene verdampft, mit Wasser aufgenommen und zur Abscheidung etwa vorhandenen Zinks $^1/_{300}$ normal auf Salzsäure gemacht. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff schied sich eine nicht unbedeutende Menge von Kobalt als Sulfid ab. Es wurde nun zur elektrolytischen Abscheidung des Kobalts als Metall gegangen und hier genau so verfahren, wie bei Nickel. Da jedoch das Kobalt als Chlorid vorhanden war und deshalb bei der Fällung sich bildende komplexe Verbindungen die Abscheidung als Metall verhinderten, wurde die Gesamtmenge durch Eindampfen mittels Schwefelsäure in Sulfat übergeführt, worauf die Elektrolyse glatt von statten ging. Es wurden im ganzen ca. 53 gr. Metall abgeschieden.

Das metallische Kobalt wurde wie Nickel mittels reiner Salzsäure gelöst, letztere durch wiederholtes Eindampfen vertrieben und die neutrale Lösung auf ein Volumen von 1,5 Liter gebracht. Eine quantitative Bestimmung ergab, daß die Lösung auf 1833 ccm aufgefüllt werden mußte, um normal auf Kobalt zu sein.

Zur genauen Feststellung der Konzentration und zur Ermittlung des Index wurden zwei weitere gewichtsanalytische Bestimmungen nach der weiter unten beschriebenen als zuverlässig erprobten Methode ausgeführt und zu diesem Zwecke zweimal je 10 ccm im Wägegläschen abgewogen und als Sulfid gefällt.

Die Ermittlung des spez. Gewichts ergab einen Wert

sp. Gw. = **1,0567.**

Das Sulfid wurde zur Überführung in Oxyd so lange vor dem Gebläse geglüht, bis Gewichtszunahme eintrat, da Versuche ergeben hatten, daß das Oxyd dann vollständig schwefelfrei ist. Von

10,5515 gr. $CoCl_2$ 10,5623 gr. $CoCl_2$

wurde an Oxydoxydul gefunden:

0,3837 gr. 0,3898 gr

Zwecks Reduktion zu metallischem Kobalt wurde das geglühte Oxyd möglichst vollständig auf ein Wägeschiffchen gebracht, unter Durchleiten eines Wasserstoffstromes im Ver-

brennungsofen erhitzt und nach ½ Stunde gewogen. Bereits beim zweitenmale trat Gewichtskonstanz ein. Aus der Differenz des im Tiegel gebliebenen Oxyds und der auf das Schiffchen gebrachten Menge wurde durch Division beider Zahlen ein Faktor berechnet, mit diesem das gefundene Metall multipliziert und auf diese Weise auch der im Tiegel gebliebene Rest als Metall bestimmt.

An wirklichem Metall ergaben sich dadurch
0,2947 gr. 0,2932 gr.
im Mittel = 0,2940 gr.

Hieraus berechnet sich mit Hilfe des spez. Gewichtes der Index zu

$$i = 0{,}9973$$

3. und 4. Je eine annähernd normale Nickel- und Kobaltnitratlösung

verwendet für qualitative Versuche und hergestellt aus den im Handel erhältlichen Salzen nach vorhergegangener sorgfältiger, auf ähnlichem Wege wie bei den Chloridlösungen durchgeführten Reinigung.

5. Stahldraht,

dessen Gehalt an Eisen auf Grund mehrerer Bestimmungen zu 99,60% festgestellt wurde.

6. Eine reine annähernd normale Eisenchloridlösung

$\frac{n}{1}$ normal salzsauer.

spez. Gew. = 1,0575
i = 0,988

7. Eine bereits vorrätige annähernd normale Manganchlorürlösung

normal.

spez. Gew. = 1,05206
i = 1,007.

Experimenteller Teil.

I. Fällungen des Nickels, Kobalts, Eisens und Mangans durch Ammoniak in heißer, schwefelwasserstoffgesättigter, salzsaurer Lösung.

Nickel.

Für sämtliche Versuche wurden 10 ccm der bereiteten Nickellösung in ein Becherglas herauspipettirt, 1,6 ccm 6 fach normale Salzsäure hinzugefügt und auf 100 ccm aufgefüllt, sodaß die Lösung sowohl bezüglich des Metalls als auch bezüglich der Säure $^1/_{10}$ normal war.

Das zum Auswaschen des Niederschlages nötige Waschwasser bereitete ich folgendermaßen:

500 ccm Waschwasser sollen $^1/_{10}$ normal auf Ammonnitrat und $^1/_{20}$ normal auf Ammonsulfid sein. 125 ccm wurden mit Schwefelwasserstoff gesättigt und somit auf dieses Gas $^1/_5$ normal gemacht, mit der berechneten Menge Ammoniak versetzt, so daß die Lösung $^1/_5$ normal auf Ammonsulfid war, 50 ccm normales Ammonnitrat hinzugefügt und der Rest mit Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. Da spätere Versuche ergeben hatten, daß das Waschwasser, entgegen den Vestner'schen Angaben, unter eine Temperatur von 70° nicht sinken darf, soll eine Trübung des Filtrats durch Metallsulfid vermieden werden, so wurden $^3/_4$ des Wassers mit der entsprechenden Menge Ammonnitrat für sich zum Kochen erhitzt und erst dann das mit der berechneten Menge Ammoniak versetzte Schwefelwasserstoffwasser hinzugefügt, so daß die Temperatur der Flüssigkeit sich von selbst auf ca 75° einstellte. Es sollte auf diese Weise eine Veränderung der Konzentration durch beim Kochen entweichendes Ammoniak und Schwefelwasserstoff vermieden werden.

Versuch No. I.

100 ccm $^1/_{10}$ normale Nickellösung $^1/_{10}$ normal salzsauer wurden in einem mit einem Uhrglas bedeckten Becherglase zum Kochen erhitzt, im langsamen Strom Schwefelwasserstoff eingeleitet und die zur Neutralisation der Säure und zur Fällung des Metalls berechnete Menge Ammoniak in normaler Lösung allmählich in längeren Zwischenräumen zugegeben. Das Einleiten des Schwefelwasserstoffs wurde nun noch solange fortgesetzt, bis der Ammoniakgeruch verschwunden war. Als nach 30 Minuten auf erneuten Zusatz eines Tropfens Ammoniak eine weitere Fällung nicht mehr eintrat, hielt ich dieselbe für beendet und unterbrach den Schwefelwasserstoffstrom. Der Niederschlag setzte sich nicht schön ab und haftete so stark am Glase, daß er nur schwer daraus zu entfernen war. Filtrat und Waschwasser wurden gesondert aufgefangen, letzteres in Fraktionen von 50 zu 50 ccm und solange ausgewaschen, bis eine Reaktion auf Chlor nicht mehr eintrat. Die Prüfung auf Chlor wurde folgendermaßen vorgenommen:

Da die Chlor-Reaktion bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff bezw. Schwefelammonium mit Silbernitrat wegen des ausfallenden Schwefelsilbers nicht direkt ausführbar ist, verfuhr ich hierbei in der Weise, daß zur Probe zunächst chlorfreies Kobaltnitrat und ein Tropfen chlorfreies Ammoniak tropfenweise solange hinzugefügt wurde, bis auf erneuten Zusatz keine Fällung mehr eintrat. Der Niederschlag von Kobaltsulfid wurde durch ein kleines Filter abfiltriert und erst das mit Salpetersäure angesäuerte Filtrat mit Silbernitrat geprüft.

Das sehr rasch durch das Filter gehende Filtrat war klar und farblos, die **erste** Fraktion des Waschwassers, sogenanntes »Übergangswaschwasser«[1]) war trüb,

[1]) Mit dem Auswaschen wurde bereits begonnen, als der Niederschlag vom Becherglas auf das Filter gebracht, jedoch noch nicht vollständig abfiliriert war; da sich somit in der 1. Fraktion des Waschwassers sowohl Flüssigkeit aus dem eigentlichen Filtrat, als auch solche aus dem Waschwasser befand, nannte ich diese Fraktion »Übergangswaschwasser«.

2. Fraktion: klar
3. » »
4. » sehr trüb
5. » etwas weniger trüb
6. Fraktion: wie 5.
7. » fast klar
8. » klar

Filtrat und sämtliche gesondert aufgefangene Waschwasser, für sich auf dem Wasserbade zur Trockene verdampft und mit wenig Wasser aufgenommen, wurden mittels Schwefelammonium auf Nickel geprüft. Es konnte sowohl im Filtrat als auch in allen Waschwässern Nickel nachgewiesen werden. Da beim Auswaschen die Temperatur des Waschwassers sehr wechselte, sah ich beim nächsten Versuch besonders darauf, ob der Grund der Trübung vielleicht hier zu suchen sei.

Versuch No. II.

Derselbe wurde auf die gleiche Weise ausgeführt, wie Versuch I.

Der sehr voluminöse Niederschlag, der sich auch diesmal nur schwer absetzte, haftete abermals stark am Glase. Filtriert wurde wieder heiß und als die überstehende Flüssigkeit sich geklärt hatte. Filtrat und Waschwasser waren klar bis zur 5. Fraktion, welche sich trübte. Bei Kontrolle der Temperatur des Waschwassers ergab sich, daß sich dieses während des Auswaschens auf 50° abgekühlt hatte. Bei Prüfung der eingedampften Filtrate und Waschwasser ergab sich auch diesmal wieder Anwesenheit von Nickel.

Versuch No. III.

Ausgeführt wie No 2. Während ich jedoch bei den vorhergehenden Versuchen ein Filter von 9 cm Durchmesser benützte, nahm ich diesmal ein solches von 11 cm Durchmesser, um den sehr voluminösen Niederschlag leichter mit warmer Flüssigkeit bedeckt erhalten zu können, und so ein Erkalten während des Filtrierens zu verhindern. Das Waschwasser wurde konstant auf einer Temperatur von 80° erhalten. Da es bei dem raschen Filtrieren fast unmöglich war, den am Becherglas sehr stark haftenden Niederschlag quantitativ auf das Filter zu bringen, ohne ein Erkalten zu verhindern, so setzte ich diesmal, um eventuell

ein langsameres Filtrieren zu ermöglichen, einen Platinkonus in den Trichter. Doch hatte dies keinen wesentlichen Erfolg. Filtrat und Waschwasser blieben zuerst klar, färbten sich jedoch nach einer Stunde gelb, wurden nach mehreren Stunden wieder farblos und schieden Schwefel ab. Die eingedampften Rückstände zeigten auch hier bis zur 5. Fraktion des Waschwassers geringe Mengen Nickel. Da mithin auch diesmal die Fällung des Nickels keine quantitative war, suchte ich in den folgenden Versuchen durch Variieren des Schwefelwasserstoffstroms und der Zugabe von Ammoniak bessere Resultate zu erzielen. Zuerst war es mir noch darum zu tun, ein gleichmäßiges und schöneres Absitzen des Niederschlages zu erzielen.

Versuch No. IV.

Das Einleiten des Schwefelwasserstoffs wurde, als die Flüssigkeit nicht mehr nach Ammoniak roch, unterbrochen und die Flamme, um Aufstoßen zu verhindern, weggezogen. Der Niederschlag setzte sich ebenso schlecht ab wie früher; nun leitete ich nochmals bei Siedetemperatur einen stärkeren Strom ein und ließ nach zwei Minuten abermals absitzen. Der erst dicke und breiige Niederschlag ballte sich mehr zusammen und wurde bei jeder Unterbrechung körniger. Diese Operation wiederholte ich viermal, bis eine Änderung nicht mehr eintrat. Filtrat und Waschwasser waren bis zur 3. Fraktion, welche sich abkühlte, farblos, Fraktion 4 war grau, 5 wieder farblos. In den eingedampften Rückständen zeigte sich überall Nickel.

Trotzdem ich 5 ccm normales Ammoniak Ueberschuß (25 ccm statt berechnet 20 ccm) zugegeben hatte, war es mir auch diesmal nicht gelungen, die Fällung quantitativ zu gestalten.

Versuch No. V.

Wurde ausgeführt wie der vorhergehende und hatte den gleichen Erfolg; doch wurde vom dritten Teil des Waschwassers ab kein Nickel mehr im eingedampften Rückstand nachgewiesen. Bei

Versuch No. VI

gab ich die zur Neutralisation der Salzsäure nötige Menge

Ammoniak auf einmal zu, die übrigen 15 ccm, wie bisher, in kleineren Portionen. Der bis dahin sehr mäßige Schwefelwasserstoffstrom wurde etwas beschleunigt, unter starkem Kochen eingeleitet und der Gasstrom unterbrochen, als die Flüssigkeit nur mehr schwach nach Ammoniak roch. Nach zwei weiteren Minuten begann der sehr voluminöse Niederschlag sich abzusetzen, doch wurde die überstehende Flüssigkeit nicht klar. Nachdem auf abermaligen Zusatz von Ammoniak eine weitere Fällung nicht entstand, wurde unter ständigem Kochen mit dem Einleiten von Schwefelwasserstoff fortgefahren, nach fünf Minuten wieder absitzen lassen und diese Prozedur viermal wiederholt, wobei sich zeigte, daß das Sulfid jedesmal kompakter wurde und zum Schluß ziemlich rasch zu Boden sank. Die immer noch stark am Becherglas haftenden Teile waren mittels Federfahne nur schwer zu entfernen. Überschuß an normal Ammoniak waren wiederum 5 ccm zugegeben worden. Infolge des sehr raschen Filtrierens einerseits und des aus dem Becherglas nur schwer zu beseitigenden Niederschlags andererseits konnte nicht gleichmäßig filtriert und gewaschen werden, sodaß der Niederschlag auf dem Filter sich abkühlte und Filtrat und Waschwasser sich trübten.

Bei einem Parallelversuch gelang es mir, sämtliche Filtrate und Waschwasser klar zu erhalten; näher untersucht, fand sich jedoch auch hier Nickel.

Versuch No. VII.

Es lag mir daran, festzustellen, bei welcher Temperatur des Waschwassers sich ein trübes Durchgehen noch verhindern ließ. Ohne Rücksicht zu nehmen auf den am Becherglas haftenden Niederschlag, wurde in diesem Versuch mit Waschwasser von 100° gewaschen. Filtrat und Waschwasser waren vollständig klar und zeigten sich von Fraktion 3 ab auch nickelfrei. Die sonstigen Ergebnisse zeigten keine Änderung.

Versuch No. VIII.

Diesmal wurde mit Waschwasser von 90° gewaschen. Das Resultat war dasselbe wie vorher: vollständig klares Filtrat und Waschwasser; von Abteilung 3 ab nickelfrei.

Versuch No. IX.

Wurde ausgeführt mit Waschwasser von 80° mit dem gleichen Erfolge.

Versuch No. X.

Bei dem mit Waschwasser von 70° gewaschenen Niederschlag zeigten sich bereits beim Übergangswaschwasser Spuren einer Trübung, welche bei Fraktion 2 wieder verschwand, bei 3 wieder erschien und sich dann nicht mehr einstellte. Ein Kontrollversuch zeigte dieselben Erscheinungen. Filtrat und Waschwasser waren erst von Fraktion 4 ab nickelfrei.

Da somit bei 70° nicht mehr vollständig klar ausgewaschen werden konnte, machte ich, um die unterste Temperaturgrenze des Waschwassers definitiv festzustellen noch einen Versuch mit Waschwasser von 75°. Es gelang mir, klares Filtrat und Waschwasser zu erhalten.

Weitere Versuche zeigten, daß die Filtrate, je weiter man mit der Temperatur herunter ging, sich desto trüber gestalteten. Für sämtliche folgende Versuche kam Waschwasser zur Verwendung, dessen Temperatur niemals weniger als 75° betrug Ausgewaschen wurde, wie Seite 9 angegeben, stets so lange, bis die Prüfung auf Chlor negativ blieb.

Versuch No. XI.

Das am Becherglas haftende Sulfid wurde auf ein zweites Filter gebracht, heiß herausgespült und neben dem Hauptfiltrat heiß ausgewaschen. Beide Filtrate und Waschwasser waren klar und zeigten nach dem Eindampfen nur mehr geringe Spuren von Nickel.

Für die nächsten Versuche richtete ich mein Augenmerk hauptsächlich darauf, den Niederschlag kompakter zu gestalten, sowie auch eine Möglichkeit zu schaffen, das lästige Benützen von zwei Filtern zu vermeiden und das starke Anhaften des Sulfids am Becherglas zu verhindern.

Versuch No. XII.

Da sich herausgestellt hatte, daß bei sofortiger Zugabe des zur Neutralisation der Salzsäure nötigen Ammoniaks,

nachdem die Flüssigseit vorher zum Kochen erhitzt und ein mäßiger Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet war, ein günstigeres Resultat erzielt wurde, setzte ich diesmal auch die zur Fällung des Metalls nötige Menge Ammoniak in kleineren Abständen zu (alle 10 Sekunden einige Tropfen) und leitete zugleich einen kräftigen Strom Schwefelwasserstoff ein. Da jedoch die kochende Flüssigkeit infolge des stärkeren Schwefelwasserstoffstroms spritzte und, trotzdem das Becherglas mit einem durchlochten Uhrglas bedeckt war, dadurch ein Verlust eintreten konnte, wurde der Versuch unterbrochen und in einem größeren, ebenfalls mit einem durchlochten Uhrglas bedeckten Becherglas nochmals ausgeführt. Nach 20 Minuten ließ ich absitzen, unter abermaligem Einleiten einigemale aufkochen, worauf der Niederschlag sich in kurzer Zeit so absetzte, daß die überstehende Flüssigkeit vollständig klar blieb. Filtrat und Waschwasser blieben ebenfalls klar, Nickel ließ sich in Filtrat und Waschwasser No. 1 nur in Spuren, von No. 2 ab nicht mehr nachweisen. Auch diesmal war der Niederschlag nur schwer von den Glaswänden zu bringen.

Versuch No. XIII.

Die 25 ccm. normal Ammoniak wurden in fast ununterbrochener Folge tropfenweise bei gleichstarkem Schwefelwasserstoffstrom wie vorher, in die kochende Flüssigkeit gegeben. Der Niederschlag ballte sich bereits nach fünf Minuten zusammen, setzte sich nach 15 Minuten sehr klar ab, haftete aber immer noch stark am Glase. Filtrat und Waschwasser zeigten sich klar, eingedampft konnten nur im Filtrat Spuren von Nickel nachgewiesen werden. In

Versuch No. XIV.

wurde nicht mehr normales Ammoniak, sondern 5 ccm 5 fach normales bei ziemlich starkem Schwefelwasserstoffstrom unter sonst gleichen Bedingungen zugegeben. Der Niederschlag ballte sich gleich anfangs zusammen, setzte sich sehr schön ab, und die nach 15 Minuten beendete Fällung konnte vollkommen klar filtriert werden. Auch diesmal fanden sich nur im Filtrat Spuren von Nickel. Der am Becherglas

haftende Niederschlag ließ sich bedeutend leichter entfernen, sodaß die Gefahr der Abkühlung während des Auswaschens sich verringerte.

Versuch No. XV.

Es wurden diesmal **10 ccm 5fach** normales Ammoniak in kurzen Zwischenräumen zugegeben. An den Glaswänden blieb zwar anfangs noch etwas Sulfid haften, der Niederschlag wurde jedoch schon nach kurzer Zeit kompakt und setzte sich bereits nach fünf Minuten zu Boden. Die überstehende Flüssigkeit blieb trüb, klärte sich aber vollständig, als nach viermaligem, je drei Minuten langem Aufkochen unter Einleiten von Schwefelwasserstoff der Niederschlag sich rasch wieder absetzte. Das Becherglas ließ sich ohne Schwierigkeit mittels Federfahne reinigen; Filtrat und Waschwasser waren klar und nickelfrei. Letzterer Umstand bewies zugleich, daß Überschuß von Ammoniak nicht lösend auf das Nickelsulfid einwirkt. Zwei weitere, unter den gleichen Vorraussetzungen ausgeführte Versuche hatten denselben Erfolg: Gutabsitzenden Niederschlag, der nur wenig am Glase haftete und vollständig nickelfreies Filtrat und Waschwasser.

Versuch No. XVI

zeigte, daß, wenn die 10 ccm 5fach normales Ammoniak auf einmal unter Einleiten eines starken Schwefelwasserstromes bei Siedetemperatur zugegeben werden, der Niederschlag sich noch rascher zu Klumpen zusammenballt, sehr schön absitzt, nach zweimaligem Aufkochen in zehn Minuten filtriert werden kann und sich an den Glaswänden überhaupt nicht mehr ansetzt. Das sehr rasch vor sich gehende Filtrieren gestaltet sich infolge des letzteren Umstandes und weil der kompakte, körnige Niederschlag sehr leicht auf das Filter zu bringen ist, außerordentlich bequem. Filtrat und Waschwasser waren klar und erwiesen sich als nickelfrei. Zwei weitere, auf die gleiche Weise ausgeführte, sowie sämtliche spätere Versuche bestätigten die eben gemachte Beobachtung.

Da die bis jetzt angestellten Versuche alle bei 100° vorgenommen wurden, untersuchte ich nun das Verhalten des Niederschlags bei geringerer Temperatur. Das Waschwasser blieb stets auf 80° erhalten.

Versuch No. XVII.

Unter sonst gleichen Bedingungen wie bei Versuch No. XVI wurde die Fällung bei 90° ausgeführt. Der Niederschlag setzte sich an den Glaswänden an, ließ sich jedoch nicht allzuschwer entfernen; die Fällung war erst nach 15 Minuten beendet, aber quantitativ. Filtrat und Waschwasser waren klar und nickelfrei.

Versuch No. XVIII.

Wurde ausgeführt bei 80°. Die Fällung ging abermals langsamer vor sich, der Niederschlag setzte sich erst nach mehrmaligem Aufkochen gut ab und blieb stark am Becherglas haften, von dem er sich nur schwer entfernen ließ. Filtriert konnte nach 20 Minuten werden. Filtrat blieb klar und nickelfrei; das Übergangswaschwasser zeigte jedoch infolge Sinkens der Temperatur des Waschwassers Trübung. Bei einem Kontrollversuch konnten sowohl Filtrat wie sämtliche Fraktionen des Waschwassers nickelfrei erhalten werden.

Versuch No. XIX.

Bei einer Temperatur von 70° war die Fällung erst nach 30 Minuten beendet. Der Niederschlag setzte sich schlecht ab, haftete sehr stark am Glase und war nur schwer davon zu entfernen. Die überstehende Flüssigkeit wurde, trotzdem das Sulfid noch zusammengeballt war, auch nach wiederholtem Aufkochen nicht mehr völlig klar, sondern blieb grau, getrübt von fein verteiltem Sulfid. Filtrat, ebenso Fraktion I und II des Waschwassers zeigten leichten Stich ins Graue. Fraktion IV und die folgenden waren klar und nickelfrei.

Versuch No. XX.

Die Fällung bei 60° konnte erst nach 40 Minuten filtriert werden. Der Niederschlag setzte sich auch nach mehrmaligem Aufkochen nicht mehr vollständig ab und haftete

so sehr am Glase, daß er mittels Federfahne nicht mehr quantitativ entfernt werden konnte. Filtrat uud Übergangswaschwasser waren trüb, das übrige Waschwasser blieb klar und nickelfrei.

Versuch No. XXI, No. XXII, No. XXIII

zeigten, daß bei weiterem Sinken der Temperatur die Fällung stets sich ungünstiger gestaltet und bereits bei 40° ein sehr voluminöser Niederschlag erhalten wird, der nur schlecht zu filtrieren ist. Filtrat und Waschwasser gehen so lange trüb durch, bis durch das heiße Waschwasser der Niederschlag auf dem Filter wieder auf 80° gebracht wird.

Aus diesen Versuchen über die Fällung von Nickel aus salzsaurer Lösung mittels Schwefelwasserstoff und Ammoniak hatten sich somit als die günstigsten Bedingungen folgende ergeben:

Die schwach mineralsaure Lösung wird in einem bedeckten Becherglase zum Kochen erhitzt, hierauf eine Minute lang ein flotter Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet und ohne das Erhitzen zu unterbrechen, die doppelte Menge des berechneten 5fach norm. Ammoniaks in einem Gusse bei starkem Schwefelwasserstoffstrom hinzugegeben. Das Einleiten des Schwefelwasserstoffs wird nun noch kurze Zeit bei Siedetemperatur fortgesetzt. Alsdann läßt man absitzen, überzeugt sich durch Zugabe eines weiteren Tropfens Ammoniak von der Vollständigkeit der Fällung und erhitzt solange von neuem unter Einleiten von Schwefelwasserstoff zum Kochen, bis die überstehende Flüssigkeit vollständig klar ist. Nun wird heiß filtriert. Das Nachspülen geschieht mit heißem Wasser von mindestens 70°, welches sowohl auf Ammonsulfid, wie auch auf Ammonnitrat $^1/_{10}$ normal ist und auf die in Seite 8 beschriebene Weise bereitet wird. Es ist unbedingt nötig, den Niederschlag auf dem Filter während des Filtrierens und Auswaschens stets mit Flüssigkeit von mindestens 75° bedeckt zu erhalten. Sinkt die Temperatur oder wird das Auswaschen des Niederschlags so lange unterbrochen, daß letzterer erkaltet, so tritt in der Regel Trübung im Filtrat und Waschwasser ein. Da die

Flüssigkeit, speziell bei einem Trichter mit etwas weitem Halse, außerordentlich rasch durch das Filter geht, ist es angebracht, um ununterbrochen filtrieren und auswaschen zu können, bereits vor Beginn des Filtrierens, die zu dieser Operation nötigen Gegenstände gebrauchsfähig herzurichten. Bei Einhalten dieser Bedingungen gelingt es stets, einen sehr gut filtrierenden, sich zu Klumpen zusammenballenden Niederschlag zu erhalten, der sich nicht im geringsten an den Wänden des Becherglases ansetzt und mit Leichtigkeit auf das Filter gespült werden kann. Filtrat und Waschwasser bleiben klar und nickelfrei. Die in der Fällungsflüssigkeit, sowie die im Fällungsreagens enthaltene, oft beträchtliche Kieselsäuremenge findet sich bei diesem Verfahren ausschließlich im Filtrat. Der Niederschlag ist stets kieselsäurefrei.

Kobalt.

Zu den folgenden Versuchen wurde eine, wie Seite 5 beschrieben, bereitete annähernd normale Kobaltnitratlösung benützt.

Versuch No. XXIV.

Auch hier wurden, wie bei Nickel, 10 ccm der neutralen Lösung mit 1,6 ccm 6fach normaler Salzsäure versetzt, auf 100 ccm aufgefüllt und somit sowohl auf Metall, wie auf Säure $^1/_{10}$ normal gemacht. Die bei der vorhergehenden Versuchsreihe über die Fällung des Nickels als Sulfid gewonnenen Erfahrungen wurden auf die Kobaltfällungen direkt übertragen; ebenso wurde das gleiche Waschwasser verwendet.

Auf Zugabe von 10 ccm 5fach normalen Ammoniaks in die zum Kochen erhitzte, mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit, setzte sich der unter fortwährendem Einleiten eines starken Schwefelwasserstoffstroms bei gleichzeitigem Kochen entstandene Sulfidniederschlag bereits nach kurzer Zeit in großen Klumpen ab, ohne im geringsten am Becherglas zu haften.

Nach Unterbrechung des Schwefelwasserstoffstroms und Wegziehen der Flamme setzte sich der Niederschlag sofort,

ohne daß abermaliges Einleiten und Aufkochen, was sich bei Nickel nicht umgehen läßt, nötig war, sehr klar ab. Das Filirieren ging etwas langsamer vor sich wie bei Nickel, das Sulfid war leicht, ohne Benützung einer Federfahne auf das Filter zu bringen. Filtrat und Waschwasser zeigten sich klar und vollkommen kobaltfrei.

Versuch No. XXV.

Unter dieser Nummer wurden eine Reihe von Versuchen angestellt, welche zeigten, daß Kobalt, sobald die Fällung beendet ist, weit weniger empfindlich ist gegen Temperaturschwankungen beim Filtrieren und Auswaschen als Nickel. Auch wenn der Niederschlag auf dem Filter kurze Zeit von warmer Flüssigkeit unbedeckt blieb, oder die Temperatur des Waschwassers bis auf 40° sank, konnten noch vollständig klare und kobaltfreie Filtrate und Waschwasser erhalten werden.

Eisen.

Versuch No. XXVI.

Die Fällung wurde genau vorbereitet, wie bei Nickel und Kobalt; auch das Waschwasser blieb dasselbe. Als in die zum Kochen erhitzte Lösung (benützt wurde eine normale Eisenchloridlösung, die zugleich normal auf Salzsäure war; auch hier wurden jedesmal 10 ccm auf 100 verdünnt und somit $^1/_{10}$ normal gemacht) Schwefelwasserstoff in mäßigem Strome eingeleitet wurde, schied sich Schwefel aus unter gleichzeitiger Reduktion des Ferrichlorids zu Ferrochlorid. Nach fünf Minuten wurde die gelbe Flüssigkeit fast farblos und der fein verteilte, milchig-weiße Schwefel ballte sich zusammen. Erst jetzt wurden 10 ccm 5fach normales Ammoniak und zwar nach Angabe von Vestner tropfenweise in kurzen Zwischenräumen unter mäßig starkem Einleiten von Schwefelwasserstoff hinzugegeben. Nach 10 ließ ich absitzen. Der sehr voluminöse Niederschlag begann erst nach 5 Minuten sich langsam zu Boden zu setzen. Die überstehende Flüssigkeit war stark getrübt; auf erneuten Zusatz von Ammoniak entstand jedoch keine weitere

Fällung. Nach dreimaligem Aufkochen unter starkem Einleiten von Schwefelwasserstoff setzte sich das Sulfid zwar nicht schneller ab, doch wurde nun die Flüssigkeit klar. Der Niederschlag filtrierte nur langsam; Filtrat und Waschwasser waren infolge Sinkens der Temperatur leicht getrübt.

Versuch No. XXVII.

Bei diesem Versuch wurden 15 ccm 5fach normales Ammoniak, nachdem sich der Schwefel wieder vollständig ausgeschieden hatte, nicht tropfenweise, sondern auf einmal zugegeben. Eingeleitet wurde, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war. Das Sulfid setzte sich nach Unterbrechung des Schwefelwasserstoffstroms ebenso langsam zu Boden als das letztemal, doch wurde die überstehende Flüssigkeit farblos. Filtriert wurde diesmal erst, als der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hatte, um zuerst möglichst die klare Flüssigkeit auf das Filter bringen zu können. Auf diese Weise gelang es mir, den auf einmal auf das Filter gebrachten Niederschlag sofort heiß waschen zu können, was sonst bei dem langsamen Filtrieren nicht möglich gewesen wäre. Das am Becherglase haftende Sulfid war unschwer mit einer Federfahne zu entfernen, doch ist es nötig, es nicht zum Trocknen kommen zu lassen, da sonst seine Entfernung mit großen Schwierigkeiten verbunden ist. Filtrat und Waschwasser erhielt ich diesmal klar und eisenfrei. Die Probe auf Eisen wurde auf dieselbe Art angestellt wie bei Nickel und Kobalt; ausgewaschen wurde ebenfalls so lange bis eine Reaktion auf Chlor nicht mehr eintrat.

Versuch No. XXVIII

zeigte, daß die Fällung denselben Verlauf nimmt, wenn das Ammoniak bereits nach 1 Minute langem Einleiten von Schwefelwasserstoff in die kochende Flüssigkeit zugegeben und nicht gewartet wird bis der ausgeschiedene Schwefel sich zusammenballt. Im übrigen unterschied sich Niederschlag und Filtrat in nichts von dem vorhergehenden. Das abermalige Aufkochen unter Einleiten von Schwefelwasserstoff nach beendeter Fällung erwies sich auch hier, will man einen gut filtrierbaren Niederschlag erhalten, als unerläßlich.

Die eingedampften Filtrate und Waschwasser erwiesen sich wieder als eisenfrei. Unter

Versuch No. XXIX

stellte ich abermals eine Reihe von Versuchen an, welche bewiesen, daß bei Eisenfällungen mittels dieser Methode bedeutend mehr Rücksicht auf Einhalten hoher Temperaturen zu nehmen ist, als bei Kobalt und in dieser Beziehung noch sorgsamer verfahren werden muß, wie bei Nickel. Filtrate und Waschwasser unter 70° werden stets trüb; tropfenweise Zugabe von Ammoniak zur Fällung erzielt durchwegs minder günstige Resultate. Betreff Einleitens von Schwefelwasserstoff empfiehlt es sich, einen starken Strom anzuwenden. Zugabe von Ammoniak im Überschuß ist hier mehr nötig als bei Nickel und Kobalt. Von Schwefelammonium und Ammoniak gelöste Kieselsäure fand sich zwar im Filtrat, nicht aber im Niederschlag.

Mangan.

Nach Angabe von Vestner[1]) läßt sich ein gut filtrierender, quantitativer Niederschlag von Mangansulfid erreichen, wenn man in eine heiße Mangansalzlösung unter Einleiten eines mäßigen Schwefelwasserstoffstroms in kleinen Portionen verdünntes Ammoniak hinzufügt. Hiebei sei es gleichgültig, ob die rote oder grüne Modifikation des Sulfids vorliege. Nachstehende Versuche wurden ausgeführt, um obige Angaben auf ihre Richtigkeit zu prüfen und einwandfreie Fällungsbedingungen festzustellen.

Versuch No. XXX.

Die Vorbereitung zu den Fällungen wurde getroffen wie bei den übrigen Metallen. In die kochend heiße, neutrale $^1/_{10}$ normale Manganchlorürlösung wurde langsam, bei mäßigem Schwefelwasserstoffstrom die berechnete Menge normales Ammoniak hinzugegeben. Der sofort entstandene, fleischrote Niederschlag änderte sein Aussehen auch nach einer Stunde nicht, als er sich nach Unterbrechen des Ein-

[1]) Inauguraldissertion München 1909. pag. 37.

leitens langsam abzusetzen begann. Filtrat und Waschwasser waren von fein verteiltem Mangansulfid stark getrübt.

Versuch No. XXXI.

Als der Geruch nach Ammoniak bereits verschwunden war, wurde noch weitere $^3/_4$ Stunden Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der fleischrote Niederschlag setzte sich auch diesmal schlecht ab und ging beim Filtrieren durch das Filter. Erst die 3. Fraktion des Waschwassers war klar, reagierte aber nach dem Eindampfen, als die Ammonsalze vertrieben, mit Natronacetat und Bromwasser versetzt und aufgekocht war, auf Mangan.

Versuch No. XXXII.

Da die rote Modifikation des Mangansulfids nicht zu filtrieren war und eine grüne auf diese Weise sich nicht erreichen ließ, wurde in diesem Versuch normales Ammoniak zwar portionsweise, aber in einem Überschuß von 10 ccm zugegeben. Nach einer halben Stunde trat ein allmählicher Farbenumschlag von rot in schmutziggrün ein. Nach einer Stunde wurde der stark am Becherglas haftende und nicht schön absitzende Niederschlag heiß filtriert und ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser waren etwas getrübt und stark manganhaltig.

Versuch No. XXXIII.

Bei diesem Versuch gab ich statt normalen Ammoniaks 5fach normales in kleinem Überschuß portionsweise hinzu. Das fleischrote Sulfid nahm bereits nach 15 Minuten eine grüne Färbung an. Zuerst von schmutzigem Aussehen und schleimig, ballte es sich unter fortwährendem Kochen und Einleiten eines nicht zu schwachen Schwefelwasserstoffstroms immer mehr zu Flocken zusammen, um nach einer Stunde voluminös abzusitzen. Der Niederschlag haftete ziemlich stark am Glase, konnte jedoch mittels Federfahne quantitativ auf das Filter gebracht werden. Die überstehende gelbe Flüssigkeit war klar, Filtrat und Waschwasser zeigten eine milchige Trübung, die von ausgeschiedenem Schwefel herrührte. Bei einem Kontrollversuch war das Filtrat farblos

und die Waschwasser gelb gefärbt; eingedampft und mit Bromwasser geprüft ergab wiederum die Anwesenheit bedeutender Mengen Mangan.

Versuch No. XXXIV.

Da sich ergeben hatte, daß sich eine grüne Modifikation des Sulfids nur bei Zugabe von konzentrierterem Ammoniak erreichen ließ, gab ich diesmal 5 ccm 10fach normales Ammoniak auf einmal zu. Der Farbenumschlag in Grün trat bereits nach zwei Minuten ein, der Niederschlag setzte sich aber erst gut ab, als nach weiteren $^3/_4$ Stunden unter Kochen Schwefelwasserstoff eingeleitet wurde. Die überstehende Flüssigkeit war klar mit einem Stich ins Gelbe und filtrierte rasch und gut. Filtrat und Waschwasser waren leicht milchig gefärbt und schienen manganfrei zu sein; eine nähere Untersuchung ergab jedoch abermals Anwesenheit nicht unbedeutender Mengen.

Versuch No. XXXV.

Im letzten Versuch hatte sich bei einem verhältnismäßig hohen Überschuß von Ammoniak im Filtrat und Waschwasser Mangan gelöst vorgefunden. Da ich dies auf die lösende Wirkung des Schwefelammoniums zurückführen zu müsssn glaubte, gab ich bei diesem Versuche nur 5 ccm 5fach normales Ammoniak in einem Gusse zu. Der Farbenumschlag trat erst wieder nach 15 Minuten ein; der Niederschlag setzte sich schlecht ab, haftete stark am Glase, filtrierte jedoch gut. Filtrat und Waschwasser leicht milchig, bei näherer Untersuchung stark manganhaltig.

Versuch No. XXXVI.

10 ccm 5fach normales Ammoniak wurden in einer Portion zugegeben. Farbenumschlag in grün stellte sich nach 12 Minuten ein. Der Niederschlag sank nach einer Stunde langem Einleiten bei starkem Kochen klar zu Boden. Filtrat und Waschwasser waren gelb gefärbt und stark manganhaltig. Bei diesem Versuche bemerkte ich auch, daß der Niederschlag sich schön absetzt, wenn während der ganzen Fällung die Flüssigkeit stark kocht. Um gleichmäßigere

Temperaturen zu erhalten, wurde für die folgenden Versuche das Becherglas in ein Chlorcalciumbad bei 115° gesetzt.

Versuch No. XXXVII.

Ausgeführt in einem Chlorcalciumbad unter den gleichen Bedingungen wie bei Versuch 36. Farbenumschlag trat nach 15 Minuten ein; nach ³/₄ Stunden setzte sich der Niederschlag gut ab, haftete stark am Glase. Filtrat und Waschwasser waren klar, aber manganhaltig. Fraktion 1 des Waschwassers trübte sich etwas, obwohl die Temperatur nur auf 85° sank. In

Versuch No. XXXVIII

wurde kochend heiß filtriert und kochend gewaschen. Filtrat und Waschwasser waren vollkommen klar, aber nicht weniger manganhaltig.

Versuch No. XXXIX

brachte eine Änderung insoferne, als ich die Stärke des Schwefelwasserstoffs im Momente der Zugabe der 10 ccm 5fach normalen Ammoniaks verdoppelte, um die Bildung von Schwefelammonium zu beschleunigen. Die Grünfärbung begann diesmal bereits nach 7 Minuten und änderte sich nach 10 Minuten nicht mehr. Der gut absitzende Niederschlag konnte nach ³/₄ Stunden filtriert werden. Das grüne Sulfid haftete weniger stark am Glase. Die gelb gefärbte, überstehende Flüssigkeit war klar und filtrierte gut. Die klaren Filtrate und Waschwasser schieden nach einiger Zeit Schwefel ab, bei näherer Untersuchung enthielten sie Mangan, aber weniger als vorher.

Versuch No. XL.

Zugegeben wurden 15 ccm 5fach normales Ammoniak unter starkem Einleiten von Schwefelwasserstoff. Grünfärbung trat nach fünf Minuten ein und änderte sich nicht mehr nach acht Minuten. Der Niederschlag ballte sich nach 20 Minuten zusammen, löste sich ziemlich gut vom Becherglase und konnte, als er sich nach 45 Minuten sehr schön abgesetzt hatte, gut und klar filtriert werden. Filtrat und Waschwasser waren gleichstark manganhaltig wie vorher.

Versuch No. XLI.

Bei Zugabe von 20 ccm 5fach normalem Ammoniak trat Grünfärbung schon nach zwei Minuten ein. Im übrigen war das Resultat das gleiche.

Versuch No. XLII

brachte bei Zugabe von 25 ccm Ammoniak eine Änderung insoferne, als Grünfärbung nach 1 1/2 Minuten eintrat. Filtrat und Waschwasser waren abermals manganhaltig.

Versuch No. XLIII.

Die Flüssigkeit wurde 1/10 normal salzsauer gemacht und mit 25 ccm 5fach normalem Ammoniak versetzt. Grünfärbung trat erst wieder nach fünf Minuten auf; die Fällung war nach einer Stunde vollendet. Das klare Filtrat enthielt wieder mehr Mangan. In einem Versuche, bei welchem die Lösung 1/2 normal salzsauer war, trat bei Zugabe von 25 ccm Ammoniak Grünfärbung erst nach 25 Minuten ein. Der Niederschlag blieb schmutzig grün, setzte sich unschön ab und filtrierte schlecht. Im Filtrat fiel bereits auf Zugabe von Schwefelammonium etwas fleischrotes Mangansulfid aus. Mehrere diesbezügliche Versuche zeigten, daß, je mehr freie Salzsäure die Manganlösung enthielt, desto schwerer die grüne Modifikation des Sulfids sich erreichen ließ, der Niederschlag bedeutend schlechter filtrierte und die, wenn auch klaren Filtrate (bei stärkerer Konzentration konnten sie überhaupt nicht mehr klar erhalten werden) entsprechend der stärkeren Konzentration der Säure mehr Mangan gelöst enthielten; selbstverständlich wurde das zur Neutralisation der Säure verwendete Ammoniak mehr hinzugefügt, sodaß die 25 ccm 5fach normales Ammoniak stets zur Fällung des Mangans frei blieben.

Versuch No. XLIV.

Nachdem in Versuch XLI auf Zugabe von 25 ccm Ammoniak Grünfärbung bereits nach 1 1/2 Minuten eingetreten war, führte ich diesen Versuch weiter in der gleichen Weise aus, gab aber nach fünf Minuten nochmals 5 ccm Ammoniak zu. Der Niederschlag ballte sich gut zusammen, setzte sich

nach 45 Minuten schön ab und filtrierte vorzüglich. Die gelben, aber klaren Filtrate zeigten nach dem Eindampfen nur noch geringe Mengen Mangan.

Versuch No. XLV.

Ausgeführt wie Versuch XLIV. Nachdem die Fällung vollendet war, gab ich bei jedesmaligem Aufkochen (viermal) 2 ccm Ammoniak zu. Das Resultat unterschied sich in nichts von dem vorigen.

Versuch No. XLVI.

Filtriert wurde schon nach 30 Minuten. Das anfangs klare Filtrat trübte sich nach einiger Zeit und war stärker manganhaltig.

Versuch No. XLVII.

Die Temperatur des Chlorcalciumbades wurde auf 125° erhöht. Zugegeben wurden wieder 25 ccm Ammoniak Der Schwefelwasserstoff und Ammoniak wurden nach Unterbrechung des Einleitens weggekocht. Der Sulfidniederschlag ballte sich wieder gut zusammen, setzte sich schön zu Boden, wobei die überstehende Flüssigkeit wieder vollständig klar wurde; doch fanden sich auch diesmal in dem gelben Filtrat bei näherer Untersuchung Spuren von Mangan.

Versuch No. XLVIII.

Bei diesem Versuch gab ich sofort 30 ccm Ammoniak zu, nachdem ich in die kochende Lösung zwei Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet hatte. Grünfärbung trat bereits nach 10 Sekunden auf. Schon nach fünf Minuten setzte sich der Niederschlag ab; nach 15 Minuten langem Einleiten, nochmaligem kurzen Aufkochen ohne Einleiten wurde filtriert. Das gelbe und klare Filtrat zeigte immer noch geringe Mengen Mangan. In

Versuch No. XLIX

wurde die Fällung unter den gleichen Bedingungen vorgenommen, wie in Versuch No. XLVIII, doch erst nach $^1/_2$ Stunde filtriert. Das Ergebnis war dasselbe. Ein Kontrollversuch, bei dem noch 45 Minuten filtriert wurde, zeigte keine Änderung.

Versuch No. L.

Bei Zugabe von 40 ccm 5fach normalen Ammoniak trat die rote Modifikation des Mangansulfids überhaupt nicht auf; der Niederschlag enstand sofort schön grün und ballte sich schnell zu Flocken zusammen. Der Schwefelwasserstoffstrom wurde nach 15 Minuten unterbrochen, fünfmal mit Unterbrechung aufgekocht und filtriert. Das Filtrat trübte sich gelb, wurde jedoch auf Zusatz von Schwefelammonium wieder vollständig klar. Der nur mehr leicht an den Glaswänden haftende, stark schwefelhaltige Niederschlag ließ sich unschwer auf das Filter bringen. Auch die trüben Waschwasser klärten sich wieder auf Zusatz von Schwefelammonium. Eingedampft und mit Bromwasser geprüft, zeigten sich wiederum Spuren von Mangan.

Versuch No LI.

Zugegeben wurden 50 ccm Ammoniak; bereits nach 15 Minuten konnte filtriert werden. Das klare, gelbe Filtrat war zum erstenmale manganfrei; doch zeigten sämtliche Fraktionen des Waschwassers noch Spuren davon.

Versuch No. LII.

Bei diesem Versuch, angestellt wie No. LI, wurde mit reinem kochenden Wasser ausgewaschen, um zu sehen, ob der Grund, daß die Waschwasser noch manganhaltig waren, während das Filtrat rein blieb, vielleicht im Schwefelammoniumgehalt des Waschwassers zu suchen sei. Das Filtrat blieb abermals manganfrei, sämtliche Waschwasser zeigten aber mehr Mangan als vorher. Infolge dieser Wahrnehmung verstärkte ich die Konzentration des Waschwassers in Bezug auf den Gehalt an Schwefelammonium.

Versuch No. LIII.

Das bis jetzt angewandte Waschwasser war wie bei den übrigen Metallen $^1/_{10}$ normal bezüglich Ammoniumnitrat und $^1/_{20}$ normal bezüglich Ammonsulfid. Für diesen Versuch nahm ich Waschwasser, welches sich von dem früheren insoferne unterschied, als es auch in Bezug auf Ammonsulfid $^1/_{10}$ normal war. Im übrigen wurde die Fällung aus-

geführt wie in Versuch 51 unter Zugabe von 50 ccm 5fach normalem Ammoniak. Das Sulfid schied sich sofort grün aus. Die gelbe Trübung infolge Ausscheidung von Schwefel trat bei diesem neuen Waschwasser nicht mehr auf. Sowohl Filtrat wie Waschwasser konnten diesmal vollständig manganfrei erhalten werden. Fünf weitere Versuche wurden als Kontrolle unter den gleichen Bedingungen ausgeführt. Jedesmal gelang es mir, Filtrat und Waschwasser manganfrei zu erhalten. Zugleich wurde konstatiert, daß bei diesem großen Überschuß an Ammoniak nach beendeter Fällung (filtriert wurde nach 30 Minuten) ein wiederholtes Aufkochen nicht nötig ist. Die Fällungsresultate gestalteten sich umso günstiger, je rascher das gebildete Schwefelammonium in der Siedehitze auf die Manganlösung einwirken konnte. Um das Ammonsulfid während der Fällung möglichst konzentriert zu erhalten, wozu vor allem nötig war zur Verhütung der Verdunstung des Ammoniaks die Oberfläche zu verkleinern, benützte ich für die nächsten Versuche einen Erlenmeyerkolben.

Versuch No. LIV.

Bei einem im Erlenmeyerkolben angestellten Versuch unter Zugabe von 50 ccm 5fach normalem Ammoniak trat sofort Grünfärbung auf, der Niederschlag, welcher sich schon nach 2 Minuten zusammenballte, setzte sich nicht mehr an den Glaswänden fest und konnte bereits nach 15 Minuten ohne Zuhilfenahme einer Federfahne mit Leichtigkeit auf das Filter gebracht werden. Das gelbe, gut filtrierende Filtrat erwies sich bei näherer Untersuchung vollständig manganfrei. Die Anwendung des Erlenmeyerkolbens bietet auch den weiteren Vorteil, einen stärkeren Schwefelwasserstoffstrom, der zur Erlangung einer guten Fällung unerläßlich ist, einleiten zu können, ohne Verluste durch Spritzen befürchten zu müssen.

Versuch No. LV.

Bei Zugabe von 40 ccm Ammoniak im Erlenmeyerkolben unter starkem Kochen, bei Einleiten eines flotten Schwefelwasserstoffstromes erhielt ich ein gleich günstiges Ergebnis wie im vorhergehenden Versuch.

Versuch No. LVI.

Wurde angestellt im Erlenmeyerkolben mit 30 ccm 5 fach normalem Ammoniak. Während bei Zugabe von 40 und 50 ccm Ammoniak im Erlenmeyerkolben die rote Modifikation des Mangansulfids überhaupt nicht auftrat, war diesmal der Übergang in Grün erst nach 10 Sekunden vollendet. Doch setzte sich kein Niederschlag an den Glaswänden fest; das sehr schön absitzende Sulfid wurde nach 20 Minuten filtriert. Im vollständig klaren Filtrat und Waschwasser konnte kein Mangan nachgewiesen werden.

Versuch No. LVII.

Mit 20 ccm Ammoniak trat vollständige Grünfärbung erst nach einer halben Minute ein. Der Niederschlag setzte sich auch diesmal an den Glaswänden nicht an und konnte nach 30 Minuten gut filtriert werden. Filtrat und Waschwasser erwiesen sich als manganfrei. Bei einem Kontrollversuch (es wurden sämtliche Versuche mindestens zweimal ausgeführt) fanden sich im Filtrat und Waschwasser Spuren von Mangan. Daraufhin stellte ich noch mehrere Versuche unter den gleichen Bedingungen an. Daraus ergab sich, da ich bald Spuren von Mangan im Filtrat erhielt, bald die Filtrate wieder manganfrei waren, daß eine einwandfreie quantitative Fällung des Metalls als grünes Sulfid (das rote Sulfid fand ich als unfiltrierbar) nur bei plötzlicher Zugabe von 30 ccm 5 fach normalen Ammoniaks unter Kochen bei einem starken Schwefelwasserstoffstrom zu erreichen ist.

Versuch No. LVIII

zeigte, daß die Anwendung eines Chlorcalciumbades bei Zugabe von 30 ccm 5 fach normalen Ammoniaks im Erlenmeyerkolben entbehrt werden kann.

Versuch No. LIX.

Bei Anwendung von 10 ccm Ammoniak trat Grünfärbung erst nach 2 Minuten ein, trotz Benützung eines Erlenmeyerholbens. Der Niederschlag setzte sich erst nach 40 Minuten langem Einleiten von Schwefelwasserstoff gut ab. Die klaren Filtrate zeigten nicht unbedeutende Mengen Mangan. In

Versuch No. LX

wurde eine Fällung bei 90° mit 30 ccm Ammoniak unter sonst gleichen Bedingungen vorgenommen. Die Grünfärbung war nach 3 Minuten vollständig. Der Niederschlag haftete etwas am Glase, ließ sich jedoch unschwer entfernen; doch setzte er sich nicht mehr so gut ab, filtriert konnte erst nach 40 Minuten werden; die Filtrate waren zwar klar, aber nicht manganfrei. Bei fünf weiteren Versuchen wurde die Temperatur jedesmal um fünf Grad vermindert; die Resultate wurden entsprechend schlechter, Grünfärbung war erst nach 5, 20, 40 und 50 Minuten vollständig erreicht, bis bei 60° die rote Farbe des Sulfids auch nach langem Kochen nur mehr in schmutzig grün überging. Der Niederschlag haftete stets stärker an den Wänden des Glaskolbens, bis er nach 60° nicht mehr quantitativ davon entfernt werden konnte. Die bis zu 70° noch klar durchgehenden Filtrate erwiesen sich bereits von 95° ab stets manganreicher.

Während bei Nickel, Kobalt und Eisen die Konzentration bezüglich der Salzsäure und des Chlorammoniums auf die Fällung ohne Einfluß blieb, soferne nur die zur Neutralisation der Säure nötige Quantität Ammoniak hinzugefügt wurde, verhielt sich Mangan hierin wesentlich anders. Es wurde nachstehend eine Reihe von Versuchen ausgeführt, um die sich ergebenden Resultate bei verschiedener Salzsäure- und Ammonchlorid-Konzentration bei variierender Zugabe von Ammoniak zu zeigen. Sämtliche Versuche wurden im Erlenmeyerkolben in der Hitze (da sich ergeben hatte, daß auch unter den besten Bedingungen bei verminderter Temperatur eine quantitative Fällung nicht zu erzielen war) unter Einleiten eines starken Stroms Schwefelwasserstoff ausgeführt. Filtriert wurde stets erst, wenn die überstehende Flüssigkeit sich geklärt hatte. Die Metallkonzentration blieb bei allen Versuchen die gleiche: 10 ccm normales Manganchlorür auf 100 ccm verdünnt. Da sich bei Zugabe von 20 ccm 5fach normalem Ammoniak auch in neutraler Lösung nicht durchwegs eine quantitative Fällung erreichen ließ und Vorversuche bereits gezeigt hatten, daß

sowohl Zusatz von Säure, sowie von Ammonchlorid sehr ungünstige Wirkungen hat, wurde sofort mit einem Zusatz von 30 ccm 5fach normalem Ammoniak begonnen.

Versuche No. LXI—LXIV.
30 ccm Ammoniak.

$\frac{HCl}{100}$ normal, grün nach $^1/_2$ Min., filtrierbar nach 30 Min, Filtrat und Waschwasser rein.

$\frac{HCl}{10}$ » » » 5 Min., filtrierbar nach 45 Min., Filtrat klar aber stark Mn. haltig.

$\frac{HCl}{5}$ » » » 15 Min., nach 45 Min. noch schmutzig grün, filtrierte klar, doch fiel im Filtrat auf Zusatz von Ammonsulfid etwas rotes Mangansulfid aus.

$\frac{HCl}{1}$ » » » 35 Min., filtrierbar nach 60 Min., Filtrat sehr manganhaltig.

Versuche No. LXV—LXVIII.
40 ccm Ammoniak.

$\frac{HCl}{100}$ normal, grün nach 10 Min., filtrierbar nach 30 Min., Filtrat klar und manganfrei.

$\frac{HCl}{10}$ » » » $1^1/_2$ Min., filtrierbar nach 45 Min., Filtrat klar, aber Spuren von Mangan.

$\frac{HCl}{5}$ » » » 5 Min., filtrierbar nach 50 Min., Filtrat klar, nicht unbedeutende Mengen Mangan.

$\frac{HCl}{1}$ » » » 20 Min., filtrierbar nach 60 Min., bleibt schmutzig grün und geht durchs Filter.

Versuche No. LXIX—LXXII.
50 ccm Ammoniak.

$\frac{HCl}{100}$ normal, grün sofort, filtrierbar nach 20 Min., Filtrat klar, manganfrei.

$\frac{HCl}{10}$ normal, grün nach 20 Min., filtrierbar nach 30 Min., Filtrat klar, manganfrei.

$\frac{HCl}{5}$ » » » 2 Min., filtrierbar nach 40 Min., Filtrat klar, aber stark manganhaltig.

$\frac{HCl}{1}$ » » » 15 Min., filtrierbar nach 60 Min., wird nicht vollständig grün und geht durchs Filter.

Versuche No. LXXIII—LXXVI.
60 ccm Ammoniak.

$\frac{HCl}{100}$ normal, grün sofort, filtrierbar nach 20 Min., Filtrat klar, manganfrei.

$\frac{HCl}{10}$ » » nach 10 Min., filtrierbar nach 20 Min., Filtrat klar, manganfrei.

$\frac{HCl}{5}$ » » » 2 Min., filtrierbar nach 20 Min., Filtrat klar, ziemlich stark manganhaltig.

$\frac{HCl}{1}$ » » » 15 Min., filtrierbar nach 60 Min., wurde nicht mehr vollständig und ging trüb durch.

Lösung neutral, gefällt bei verschiedener Ammonchlorid-Konzentration.

Versuche No. LXXVII—LXXX.
30 ccm Ammoniak.

$\frac{NH_4Cl}{100}$ normal, grün sofort, filtrierbar nach 30 Min., Filtrat klar, manganfrei.

$\frac{NH_4Cl}{10}$ » » nach 5 Min., filtrierbar nach 45 Min., Filtrat klar, durch Zusatz von Ammonsulfid fiel rotes Sulfid aus.

$\frac{NH_4Cl}{5}$ » » » 20 Min., filtrierbar nach 60 Min., blieb schmutzig grün und filtrierte trüb.

$\frac{NH_4Cl}{1}$ normal blieb rot, filtrierbar nach 80 Min., fast alles Mangan blieb im Filtrat.

Versuche No. LXXXI—LXXXIV.

40 ccm Ammoniak.

$\frac{NH_4Cl}{100}$ normal grün sofort, filtrierbar nach 30 Min., Filtrat klar, manganfrei.

$\frac{NH_4Cl}{10}$ » » nach 5 Min., filtrierbar nach 45 Min., Filtrat klar, auf Zusatz von Schwefelammonium leichte rote Trübung.

$\frac{NH_4Cl}{5}$ » » » 15 Min., filtrierbar nach 60 Min., blieb schmutzig grün, im Filtrat fiel bedeutend Mangan aus.

$\frac{NH_4Cl}{1}$ » blieb rot, filtrierbar nach 80 Min., Filtrat sehr stark manganhaltig.

Versuche No. LXXXV—LXXXIX.

50 ccm Ammoniak.

$\frac{NH_4Cl}{100}$ normal grün sofort, filtrierbar nach 20 Min., Filtrat klar, manganfrei.

$\frac{NH_4Cl}{10}$ » » nach 5 Min. filtrierbar, nach 45 Min. Filtrat klar, blieb auch auf Zusatz von Schwefelammonium klar, reagierte aber, eingedampft, auf Mangan.

$\frac{NH_4Cl}{5}$ » » » 15 Min., filtrierbar nach 60 Min., blieb schmutzig grün, im Filtrat fielen bedeutende Mengen Mangan aus.

$\frac{NH_4Cl}{1}$ » blieb rot, filtriert nach 90 Min., Filtrat sehr stark manganhaltig.

Versuche No. LXL—LXLIII.

60 ccm Ammoniak.

$\frac{NH_4Cl}{100}$	normal	grün sofort, filtrierbar nach 20 Min., Filtrat klar und manganfrei.
$\frac{NH_4Cl}{10}$	»	» nach 5 Min., filtrierbar nach 45 Min., klares Filtrat, aber Spuren von Mangan.
$\frac{NH_4Cl}{5}$	»	» » 15 Min., filtrierbar nach 60 Min., wurde nicht vollständig klar, im Filtrat bedeutend Mangan.
$\frac{NH_4Cl}{1}$	»	blieb rot, filtriert nach 90 Min., Filtrat sehr stark manganhaltig.

II. Überführung der Sulfide des Nickels, Kobalts, Eisens und Mangans in eine wägbare Sauerstoff-Verbindung.

Nickelsulfid.

Nach Vestner[1]) kann die Abröstung des Nickelsulfids bei Verwendung eines Rosetiegels bereits nach einstündiger Glühdauer über dem Gebläse erreicht werden, glüht man in der Muffel oder im elektrischen Ofen, so genügen $^3/_4$ bezw. $^1/_2$ Stunde. Das erhaltene Oxyd sei hiebei stets schwefelsäurefrei. Die folgenden Versuche dienten zur Kontrolle.

Es wurden jedesmal nach der oben beschriebenen, von mir als einwandfrei befundenen Methode für die folgenden Versuche 10 ccm Normalnickellösung als Sulfid gefällt und auf nachstehende Weise in Oyyd übergeführt.

Das bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschene Sulfid wurde im Trockenofen vollständig getrocknet und hierauf in einen ausgeglühten und gewogenen Porzellan-

[1]) Inauguraldissertation München 1909, S. 56 ff.

tiegel (Rose'sche Form) gebracht, nachdem es sorgfältig vom Filter getrennt und letzteres für sich verascht worden war. Die größeren Partikelchen wurden mittels eines Glasstabes zerkleinert, letzterer mit einem feuchten Filterteil gereinigt und dieser zur Substanz gegeben. Es wurden im folgenden stets zwei Parallelversuche ausgeführt.

Versuche No. LXLIV und LXLV.

Nachdem das Filter verbrannt und das Sulfid in den Tiegel gebracht war, wurde mit kleiner Flamme vor dem Bunsenbrenner, dann, als der größte Teil des Schwefels wegoxydiert war, stärker erhitzt. Nach einer Viertelstunde wurde bei schrägliegendem Tiegel [1]) mit voller Flamme geglüht und nach einer Stunde gewogen. Hiebei erhielt ich folgende Resultate:

NiO 1 Stunde vor dem Brenner geglüht:

0,3976 gr 0,3995 gr.

Hierauf wurde bis zur Gewichtskonstanz je eine Viertelstunde vor dem Gebläse geglüht unter öfterem Wenden des Tiegels.

	6,9 mg. Diff.		7,8 mg Diff.
0,3907 gr.	5,0 » »	0,3917 gr.	5,2 » »
0,3857 »	2,5 » »	0,3865 »	0,7 » »
0,3832 »	1,6 » »	0,3858 »	0,5 » »
0,3816 »	0,9 » »	0,3853 »	0,4 » »
0,3807 »	0,4 » »	0,3849 »	0,2 » »
0,3803 »	0,2 » »	0,3847 »	0,2 » »
0,3801 »	0,1 » »	0,3845 »	0 » »
0,3800 »	0 » »	0,3845 »	
0,3800 »			

Von Erreichung einer Gewichtskonstanz bei einstündigem Glühen im Rosetiegel vor dem Gebläse konnte also keine Rede sein. Zwecks Untersuchung auf Schwefelsäuregehalt wurde das Nickeloxyd nun mit reiner, konzentrierter Salzsäure versetzt und unter Erwärmen in Lösung gebracht;

[1]) Das Schrägliegen des Tiegels ist aus dem Grunde vorteilhaft, weil dadurch die für die Abröstung sehr wünschenswerte Luftzirkulation wesentlich begünstigt wird.

hierauf zur Trockne verdampft, mit verdünnter Salzsäure (zur Abscheidung etwa vorhandener Kieselsäure) aufgenommen und durch ein kleines Filter abfiltriert. Es ergab sich Abwesenheit von Kieselsäure.

Das schwach saure Filtrat wurde nun mit Baryumchlorid versetzt, wobei sich eine weißliche Trübung von entstandenem Baryumsulfat einstellte. Nach 6 Stunden wurde abfiltriert.

Der geglühte und gewogene Niederschlag ergab an

$BaSO_4 = 0{,}0026$ gr. 0,0023 gr.

Somit war das Nickeloxyd auf diese Weise nicht schwefelfrei zu erhalten.

Versuche No. LXLVI und LXLVII.

Bei diesem Versuchspaar wurde das Sulfid, nachdem es wiederum erst im Rosetiegel vor dem Brenner eine Viertelstunde vor- und eine Stunde kräftig geglüht war, je eine halbe Stunde vor dem Wasserstrahlgebläse zur Konstanz geglüht. Dabei ergaben sich folgende Zahlen:

NiO 1 Stunde vor dem Brenner geglüht:

0,3884 gr.	½ v. d. Gebläse		0,3965 gr.		
	2,2 mg.	Diff.		2,4 mg	Diff.
0,3862 »	2,1 »	»	0,3941 »	1,6 »	»
0,3841 »	0,8 »	»	0,3925 »	0,9 »	»
0,3833 »	0,9 »	»	0,3916 »	0,6 »	»
0,3824 »	0,5 »	»	0,3910 »	0,3 »	»
0,3819 »	0,2 »	»	0,3907 »	0,2 »	»
0,3817 »	0,2 »	»	0,3905 »	0,2 »	»
0,3815 »	0,2 »	»	0,3903 »	0 »	»
0,3813 »	0 »	»	0,3903 »		
0,3813 »					

Prüfung auf Kieselsäure ergab wiederum Abwesenheit derselben. An Baryumsulfat fand sich diesmal im gelösten Oxyd:

$BaSO_4 = 0{,}0021$ gr. 0,0020 gr.

Trotz der langen Glühdauer war auch bei diesem Versuche kein schwefelfreies Röstprodukt erhalten worden.

Beim nächsten Versuche wurde eine Stunde vor dem Gebläse geglüht.

Versuche No. XLXVIII und LXLIX.

1 Stunde vor dem Brenner

NiO = 0,3883 gr. 0,3894 gr.

Je 1 Stunde vor dem Gebläse

	2,6 mg.	Diff.		2,4 mg.	Diff.
0,3857 gr.	1,8 »	»	0,3870 gr.	2,1 »	»
0,3839 »	1,1 »	»	0,3849 »	1,2 »	»
0,3828 »	2,0 »	»	0,3837 »	0,5 »	»
0,3808 »	0,5 »	»	0,3832 »	0,3 »	»
0,3803 »	0,3 »	»	0,3829 »	0,2 »	»
0,3800 »	0,2 »	»	0,3827 »	0 »	»
0,3798 »	0 »	»	0,3827 »		
0,3798 »					

An Schwefel wurde gefunden:

$BaSO_4$ = 0,0019 gr. 0,0017 gr.

Da sich auch jetzt eine wesentliche Abnahme an Schwefelgehalt nicht ergeben hatte, wurde, nachdem die Substanz auf dem Gebläse zur Konstanz geglüht war, im elektrischen Ofen, dessen Temperatur mittels Thermoelement auf 1100° gemessen wurde, zur weiteren Konstanz geglüht und zwar je eine halbe Stunde. Es ergab sich hiebei:

Vor dem Gebläse zur Gewichtskonstanz geglüht:

0,3842 gr. 0,3816 gr.

Versuche No. C und CI.

Je eine halbe Stunde im elektrischen Ofen geglüht:

	0,4 mg.	Diff.		0,5 mg.	Diff.
0,3838 gr.	0,2 »	»	0,3811 gr.	0,3 »	»
0,3836 »	0,1 »	»	0,3808 »	0,2 »	»
0,3835 »	0 »	»	0,3806 »	0 »	»
0,3835 »			0,3806 »		

Auf Zusatz von Bariumchlorid in die filtrierte Lösung entstand erst nach halbstündigem Stehen eine kleine Trübung. Abfiltriert, geglüht und gewogen:

$BaSO_4$ = 0,0016 gr. 0,0014 gr.

Versuche No. CII und CIII.

Je eine Stunde im elektrischen Ofen geglüht:

Nach dem Glühen vor dem Gebläse:

NiO = 0,3839 gr. 0,3864 gr.

Je eine Stunde im elektrischen Ofen:

	0,5 mg. Diff.			0,6 mg. Diff.
0,3834 gr.	0,3 »	»	0,3858 gr.	0,3 » »
0,3831 »	0,2 »	»	0,3855 »	0,3 » »
0,3829 »	0 »	»	0,3852 »	0 » »
0,3829 »			0,3852 »	

An Schwefelgehalt ergab sich nach 6stündigem Stehen:

$BaSO_4$ = 0,0011 gr. 0,0013 gr.

Auch im elektrischen Ofen konnte somit der Schwefel nicht vollständig entfernt werden.

Da sich im Oxyd stets mehrere, außerordentlich feste, zusammengeschmolzene Klümpchen fanden, welche sich unter keinen Umständen hatten zerkleinern lassen, so glaubte ich hierin den Grund, weshalb das Oxyd nicht schwefelfrei zu erhalten war, suchen zu müssen. Bei den folgenden Versuchen zerkleinerte ich das Sulfid bereits, ehe es im Tiegel erhitzt wurde; doch hatten sich beim Trocknen des Niederschlages schon einzelne größere Klumpen gebildet, welche nicht vollständig zerkleinert werden konnten. Als ich das Oxyd nach dem Wegrösten des Schwefels vor kleiner Flamme des Bunsenbrenners nochmals zerkleinern wollte, bemerkte ich, daß sich aus den Klumpen steinharte Kügelchen gebildet hatten, welche mit keinen Mitteln mehr zu zerkleinern waren. Erst bei den Röstversuchen mit Mangansulfid gelang es mir, ein Verfahren zu entdecken, das Oxyd staubfein und schwefelfrei zu erhalten.

Als ich nach Beendigung der Röstversuche mit Mangan auch diejenigen mit Nickel wieder aufnahm, um die dort gewonnenen Erfahrungen auch hier zu verwerten, nahm ich den Niederschlag bereits in dem Zustand aus dem Trockenschrank, als zwar das Filter schon trocken, der Niederschlag selbst jedoch noch feucht war. Sulfid samt

Filter kamen in diesem Zustande zusammen in den Rosetiegel und wurden bei sehr kleiner Flamme, welche ganz allmählich vergrößert wurde, vorsichtig verascht. Diese Prozedur hatte das überraschende Ergebnis, daß Sulfid samt Filter nach dreiviertel Stunden langem leichten Erhitzen beim Berühren mit dem Glasstab zu Pulver zerfiel und sich in kurzer Zeit sehr leicht fein zerkleinern ließ. Nachdem auf dem Brenner eine halbe Stunde vorgeglüht war, wurde abermals vor dem Gebläse geglüht und folgende Resultate erzielt:

Nach dem Glühen vor dem Brenner:

NiO = 0,3826 gr. 0,3852 gr.

Je eine Stunde vor dem Gebläse geglüht:

	1,0 mg. Diff.		1,1 mg. Diff.
0,3816 gr.	0,8 » »	0,3841 gr.	0,5 » »
0,3808 »	0,4 » »	0,3836 »	0,2 » »
0,3804 »	0,1 » »	0,3834 »	0,2 » »
0,3803 »	0 » »	0,3832 »	0,2 » »
0,3803 »		0,3830 »	0 » »
		0,3830 »	

Eine Stunde im elektrischen Ofen geglüht, trat in diesem Versuchspaar No. CIV und No. LV eine Gewichtsveränderung nicht mehr ein. Auf Schwefelsäure geprüft, fiel erst nach längerem Stehen ein Niederschlag aus. An Baryumsulfid ergab sich:

$BaSO_4$ = 0,0007 gr. 0,0005 gr.

Versuche No. CVI und CVII.

Da in dem vorhergehenden Versuchspaar durch Glühen im elektrischen Ofen eine Gewichtsverminderung nicht mehr eintrat, so suchte ich nun zu erfahren, ob durch Glühen von je einer halben Stunde auf dem Gebläse nach dem neuen Verfahren der elektrische Ofen ebenfalls nicht entbehrt werden könne. Während des Glühens wurde, wie stets, der Tiegel öfters gewendet.

1 Stunde vor dem Brenner:

NiO = 0,3850 gr. 0,3839 gr.

Je eine halbe Stunde vor dem Gebläse:

	1,3 mg.	Diff.		0,9 mg.	Diff.
0,3837 gr.	1,0 »	»	0,3830 gr.	0,5 »	»
0,3827 »	0,5 »	»	0,3825 »	0,3 »	»
0,3822 »	0,2 »	»	0,3822 »	0,1 »	»
0,3820 »	0,1 »	»	0,3821 »	0 »	»
0,3819 »	9 »	»	0,3821 »		
0,3819 »					

Eine Stunde im elektrischen Ofen geglüht, blieb das Gewicht ebenfalls konstant.

$BaSO_4$ = 0,0008 gr. 0,0006 gr.

Versuche No. CVIII und CIX.

Unter den gleichen Bedingungen vorgenommen, jedoch nur eine Viertelstunde vor dem Gebläse geglüht:

1 Stunde vor dem Brenner:

NiO = 0,3819 gr. 0,3886 gr.

Je eine Viertelstunde vor dem Gebläse:

	0,8 mg.	Diff.		0,7 mg.	Diff.
0,3811 gr.	0,4 »	»	0,3879 gr.	0,5 »	»
0,3807 »	0,2 »	»	0,3874 »	0,2 »	»
0,3805 »	0,2 »	»	0,3872 »	0,2 »	»
0,3803 »	0 »	»	0,3870 »	0 »	»
0,3803 »			0,3870 »		

1 Stunde im elektrischen Ofen:

	0,4 mg.	Diff.		0,6 mg.	Diff.
NiO=0,3799 gr.	0,3 »	»	0,3864 gr.	0,2 »	»
0,3796 »	0 »	»	0,3862 »	0 »	»
0,3796 »			0,3862 »		

$BaSO_4$ = 0,0009 gr. 0,0007 gr.

Somit war erwiesen, daß auch bei nassem Verbrennen des Niederschlags und vollständigem Zerkleinern je eine Viertelstunde langes Glühen auf dem Gebläse nicht genügt, um den elektrischen Ofen entbehren zu können, im Gegenteil, der Schwefelgehalt wieder zunimmt.

Versuche No. CX und CXI.

Da die pulverige Masse beim Wenden des Tiegels während des Glühens sich zwar umlegte, dabei aber kompakt blieb und nicht wieder pulverig zerfiel, zerkleinerte ich das Oxyd nach dem Wegnehmen vom Brenner und nach jedesmaligem Glühen wieder und rührte die Substanz gut durcheinander. Sie zerfiel dabei leicht wieder in Pulverform.

Je eine halbe Stunde vor dem Gebläse geglüht:

NiO = 0,3828 gr.	1,4 mg. Diff.	0,3839 gr.	0,7 mg. Diff.
0,3814 »	0,3 » »	0,3832 »	0,2 » »
0,3811 »	0,1 » »	0,3830 »	0 » »
0,3810 »	0 » »	0,3830 »	
0,3810 »			

Eine Stunde im elektrischen Ofen geglüht, brachte keine Gewichtsveränderung mehr. Eine Prüfung auf Schwefel ergab nach 24 Stunden Stehen vollständige Abwesenheit desselben.

Versuch No. CXII und CXIII.

In diesem Versuchspaar wurde die Oxydation unter gleichen Bedingungen vorgenommen wie im vorhergehenden, jedoch nur eine Viertelstunde vor dem Gebläse zur Konstanz geglüht.

Je eine Viertelstunde vor dem Gebläse:

NiO = 0,3852 gr.	0,8 mg. Diff.	0,3872 gr.	0,6 mg. Diff.
0,3844 »	0,3 » »	0,3866 »	0,2 » »
0,3840 »	0,3 » »	0,3864 »	0,2 » »
0,3837 »	0 » »	0,3862 »	0,1 » »
0,3837 »		0,3861 »	0 » »
		0,3861 »	

1 Stunde im elektrischen Ofen geglüht:

	0,3 mg. Diff.		0,4 mg. Diff.
0,3834 gr.	0,2 » »	0,3857 gr.	0,3 » »
0,3832 »	0 » »	0,3854 »	0 » »
0,3832 »		0,3854 »	
$BaSO_4$ = 0,0006 gr.		0,0004 gr.	

Es ergab sich also, daß auch bei diesem Verfahren eine kürzere Glühdauer als je eine halbe Stunde vor dem Gebläse nicht zu dem gewünschten Resultate führt.

Um eventuelle Zufälligkeiten vom Ergebnis der Versuche No. CX und CXI auszuschalten, wurden noch vier Kontrollversuche nach derselben Art ausgeführt und hiebei durchwegs das gleiche Glühresultat und vollständig schwefelfreie Oxyde erhalten.

Kobaltsulfid.

Das getrocknete Sulfid wurde, nachdem das Filter für sich verascht, in einen gewogenen Rosetiegel gegeben, mit einem Glasstab so weit wie möglich zerkleinert und zur Oxydation des Schwefels wie bei dem Nickel über kleiner Flamme eine halbe Stunde erhitzt, hierauf erkalten lassen, nochmals zerkleinert und eine halbe Stunde vor dem Brenner geglüht. Da das Oxyd, seiner wechselnden Zusammensetzung halber sich zur direkten Wägung nicht eignet und zwecks quantitativer Bestimmung im Wasserstoffstrom zu Metall reduziert werden muß, war es mir hauptsächlich darum zu tun, die günstigsten Bedingungen zur Erhaltung eines schwefelfreien Oxyds zu finden.

Versuche No. CXIV und CXV.

Erhalten wurden aus 10 ccm Normallösung nach jedesmaligem Glühen:

Eine halbe Stunde vor dem Brenner geglüht:

Co_3O_4 = 0,4751 gr. 0,4137 gr.

Je eine halbe Stunde vor dem Gebläse geglüht:

	41,4 mg.		20,4 mg.
0,4337 gr.	— 44,0 »	0,3933 gr.	17,6 »
0,3897 »	— 1,6 »	0,3757 »	— 11,8 »
0,3881 »	+ 1,8 »	0,3839 »	+ 0,9 »
0,3899 »		0,3648 »	

Es wurde nun dreimal je eine halbe Stunde im elektrischen Ofen geglüht, wobei das Gewicht ständig wechselte.

	+ 1,4 mg.		+ 9,3 mg.
0,3913 gr.	— 2,8 »	0,3741 gr.	+ 1,4 »
0,3885 »	+ 0,7 »	0,3755 »	— 0,4 »
0,3892 »		0,3751 »	

Das Röstprodukt wurde nun mit konzentrierter Salzsäure versetzt, eingedampft, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und von etwa vorhandener Kieselsäure abfiltriert. Es ergab sich Abwesenheit von Kieselsäure.

Das schwach salzsaure Filtrat wurde nun mittels Baryumchlorid auf Schwefelsäure geprüft. Auch nach 24 Stunden Stehen konnte keine Spur Schwefel nachgewiesen werden.

Somit war das Kobaltoxyd auch schwefelfrei zu erhalten, wenn das Sulfid nicht, wie bei Nickel, naß verbrannt wurde.

Da durch das Abrösten des Sulfids ein konstantes Gewicht nicht zu bekommen war, galt es, festzustellen, wie oft geglüht werden musste, bis in dem gelösten Oxyd eine Reaktion auf Schwefelsäure nicht mehr auftrat. Beim nächsten Versuchspaar unternahm ich das Glühen als Gewichtszunahme eintrat, da ich annahm, daß dann der Schwefel oxydiert sei. Ohne im elektrischen Ofen zu glühen, ließ sich in der abfiltrierten Lösung nach mehrstündigem Stehen keine Spur von Schwefel nachweisen.

Versuche No. CXVI und CXVII.

In diesen Versuchen ging die Überführung des Oxyds in metallisches Kobalt durch Reduktion im Wasserstoffstrom glatt von statten. Bereits beim zweiten Erhitzen (je eine halbe Stunde) auf dem Verbrennungsofen trat Konstanz ein. Die Reduktion wurde so vorgenommen, daß das Röstprodukt, im wesentlichen Oxydoxydul, so quantitativ als möglich auf ein ausgeglühtes und gewogenes Schiffchen gebracht und nun im Wasserstoffstrom unter Erhitzen auf dem Verbrennungsofen bis zur Gewichtskonstanz reduziert wurde. Der im Tiegel gebliebene Rest wurde zurückgewogen, als Oxydoxydul angenommen und nach der Umrechnung auf Kobalt der Hauptmenge zugezählt. Von

	0,3978 gr. Co_3O_4	0,3843 gr.
erhielt ich	0,2946 »	0,3081 »

Metall, was dem theoretischen Wert gleichkommt.

Versuche No. CXVIII und CXIX.

Bei diesem Versuchspaar wurde wie bei Nickel, das Sulfid zusammen mit dem Filter im Rosetiegel verbrannt, als es noch nicht vollständig getrocknet war. Auch hier ließ sich der Niederschlag auf diese Weise viel leichter staubfein machen. Bereits beim dritten Glühen vor dem Gebläse trat diesmal Gewichtszunahme ein. Eine Prüfung auf Schwefel ergab dessen vollständige Abwesenheit.

Versuche No. CXX und CXXI.

Durchmischen und abermaliges Zerkleinern nach jedem einzelnen Glühen brachte in den Resultaten hier keine Veränderung mehr.

Eisensulfid.

Nach den Angaben von Vestner[1]) gelingt es, ein schwefelfreies Eisenoxyd zu erhalten, wenn der das Sulfid enthaltende, bedeckte Tiegel eine Viertelstunde über kleiner Flamme auf einer Asbestplatte vorgetrocknet, sodann eine Viertelstunde ganz gelinde vorgeröstet und eine weitere halbe Stunde auf dem Bunsenbrenner geglüht wird. Dabei ergebe die Wägung einen dem theoretischen Werte sehr nahekommenden Prozentgehalt, nach welchem das gewogene Eisenoxyd fast genau dem angewandten Ausgangsmaterial entspricht. Nimmt man ein Gebläse zu Hilfe, so vermindere sich die Abröstdauer auf eine Viertelstunde.

Für die folgenden Versuche diente als Ausgangsmaterial Stahldraht mit einem Eisengehalt von 99,60%.

Versuch No. CXXII.

0,2840 gr. Stahldraht wurde in Salzsäure gelöst, $^1/_{10}$normal auf Salzsäure und Eisenoxyd gemacht, mit Wasser aufgenommen und nach der oben beschriebenen Methode als Sulfid gefällt. Der getrocknete Niederschlag wurde vom Filter getrennt und letzteres im gewogenen Rosetiegel für

[1]) Inaugural-Dissertation pag. 55.

sich verascht. Dann brachte ich das Sulfid in den Tiegel, erhitzte bei bedecktem Tiegel, um mögliche Verluste durch Spritzen zu verhindern, eine Viertelstunde bei kleiner Flamme sehr vorsichtig auf einer Asbestplatte; dann wurde eine Viertelstunde gelinde geröstet und nach Vestners Angaben eine weitere halbe Stunde auf dem Bunsenbrenner bei schräg gelegtem Tiegel geglüht. Dabei erhielt ich folgende Resultate:

Je eine halbe Stunde vor dem Brenner geglüht:

Fe_2O_3 = 0,4069 gr.	
0,4066 »	0,3 mg. Diff.
0,4062 »	0,4 » »
0,4061 »	0,1 » »
0,4061 »	0 » »

Nun wurden einige Tropfen konzentrierte Salpetersäure zugegeben, vorsichtig abgeraucht und nochmals geglüht; das Gewicht blieb das gleiche: 0,4061 gr.

Aus 0,2840 gr. Stahldraht ergaben sich somit

0.4061 gr. Eisenoxyd = 100 % elementares Eisen.

Da dieses Resultat schon wegen des im Eisendraht enthaltenen Kohlenstoffgehaltes bestimmt als zu hoch anzunehmen ist, so wurde das Rohprodukt auf etwa nicht wegoxydierten Schwefel untersucht und zu diesem Zwecke mit Bromsalzsäure versetzt, einige Zeit stehen lassen, hierauf konzentrierte Salzsäure zugegeben und erwärmt. Das Oxyd löste sich äußerst schwer; vollständige Lösung war erst nach zwei Tagen eingetreten. Nach dem Eindampfen und Wiederaufnehmen mit Wasser und verdünnter Salzsäure wurde abfiltriert und das Filtrat mit Chlorbaryum versetzt.

Die gelbe Flüssigkeit trübte sich infolge der Ausscheidung von Baryumsulfat.

Geglüht und gewogen ergab sich:

$BaSO_4$ = 0,0029 gr.

Das zu hohe Resultat bei Eisen rührte also von noch vorhandenem Schwefel her. Eine Prüfung auf Kieselsäure konnte nicht vorgenommen werden, da der Niederschlag auf dem Filter noch etwas ungelöstes Eisen enthielt.

Versuch No. CXXIII.

Wurde ebenfalls je eine halbe Stunde auf dem Brenner geglüht; dabei ergaben sich folgende Werte:

Fe_2O_3 = 0,4970 gr.	
0,4968 »	0,2 mg. Diff.
0,4966 »	0,2 » »
0,4964 »	0,2 » »
0,4964 »	0,2 » »

Um zu sehen, ob durch Glühen auf dem Gebläse weitere Gewichtsabnahme eintritt, wurde auf letzterem noch je eine halbe Stunde bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Die Gewichtsverminderung war folgende:

	0,6 mg. Diff.
Fe_2O_3 = 0,4958 gr.	0,4 » »
0,4954 »	0 » »
0,4954 »	

mit konzentrierter Salpetersäure versetzt, abgedampft und wieder geglüht, ergab abermals Gewichtskonstanz.

Aus 0,3477 gr Eisendraht erhielt ich diesmal
0,4954 gr. Eisenoxyd = 99,68 % Eisen.

Beim Lösen des Oxyds zur Untersuchung auf Schwefel wurde zur Beschleunigung etwas Kaliumchlorat zugesetzt, sodaß das Oxyd nach 6 Stunden gelöst war. Kieselsäure wurde nicht gefunden.

Auf Zusatz von Baryumchlorid zum Filtrat trat Trübung erst nach einer Viertelstunde ein. Es wurde gefunden:

$BaSO_4$ = 0,0021 gr.

Somit genügt das Glühen auf dem Brenner nicht, um richtige Resultate zu erzielen. Da der Schwefel auch auf dem Gebläse nicht vollständig entfernt werden konnte, so benützte ich im nächsten Versuch den elektrischen Ofen.

Versuch No. CXXIV.

Je eine halbe Stunde vor dem Brenner geglüht:

Fe_2O_3 = 0,5062 gr.	
0,5051 »	1,1 mg. Diff.
0,5050 »	0,1 » »
0,5050 »	0 » »

Je eine halbe Stunde vor dem Gebläse geglüht:

	0,6 mg. Diff.
0,5044 gr.	0,6 » »
0,5038 »	0 » »
0,5038 »	

Je 1 Stunde im elektrischen Ofen geglüht:

	0,8 mg. Diff.
0,5030 gr.	0,6 » »
0,5024 »	0 » »
0,5024 »	

Mit konzentrierter Salpetersäure erhitzt:

	0 mg. Diff.
0,5024 gr.	

An Schwefel wurde gefunden:
$BaSO_4 = 0{,}0014$ gr.

Versuch No. CXXV.

Das Sulfid wurde nach dem Trocknen zerkleinert, vor dem Bunsenbrenner nur mehr vorgeglüht und mittels Glasstab abermals zerkleinert und dann sofort auf das Gebläse gebracht. Unter öfterem Wenden des Tiegels zur Gewichtskonstanz geglüht, ergab sich diesmal:

Je eine halbe Stunde vor dem Gebläse geglüht:

$Fe_2O_3 = 0{,}5046$ gr.	
0,5042 »	0,4 mg. Diff.
0,5040 »	0,2 » »
0,5040 »	0 » »

Je 1 Stunde im elektrischen Ofen:

	0,4 mg Diff.
0,5036 gr.	0,4 » »
0,5032 »	0 » »
0,5032 »	

Um das Oxyd leichter in Lösung zu bringen, wurde diesmal etwas Blumendraht zugegeben. Bereits in einer Stunde war alles in Lösung gegangen.

Der Baryumsulfat-Niederschlag entstand erst nach halbstündigem Stehen. Nach 6 Stunden abfiltriert ergab:
$BaSO_4 = 0{,}0011$ gr.

0,3532 gr. Fe ergaben 0,5032 gr. $Fe_2O_3 = 99{,}67$ % Fe.

Versuch No. CXXVI.

Da auch bei Eisen der getrocknete Niederschlag infolge von Bildung außerordentlich harter Klümpchen sich mechanisch nicht staubfrei zerkleinern ließ, lag auch hier die Vermutung nahe, daß die letzten Spuren des Schwefels von diesem Klümpchen festgehalten würden. Dashalb wurde das Sulfid, wie bei Nickel, feucht, samt dem Filter verascht. Da aber beim Eisensulfid der Schwefel durch das Rösten ziemlich schnell wegbrennt, so mußte außerordentlich vorsichtig erhitzt werden, weil bei der plötzlichen Entwicklung von Schwefeldämpfen und Wasser leicht mechanische Verluste durch Spritzen eintreten. Das feuchte Sulfid zerfiel bei sehr vorsichtigem Erhitzen vor erst ganz kleiner Flamme, die allmählich, wenn die Hauptmenge des Schwefels weggeröstet ist, vergrößert wird, beim Berühren mit dem Glasstab von selbst und war nun sehr leicht noch vollständig zu zerkleinern. Vor dem Gebläse und im elektrischen Ofen zur Konstanz geglüht, ergab sich:

Je eine halbe Stunde vor dem Gebläse geglüht:

Fe_2O_3 =	
0,5173 gr.	
0,5168 »	0,5 mg. Diff.
0,5166 »	0,2 » »
0,5166 »	0 » »

Je 1 Stunde im elektrischen Ofen geglüht:

	0,4 mg. Diff.
0,5162 gr.	0 » »
0,5162 »	

Auf Schwefelsäure geprüft entstand erst nach mehreren Stunden ein wägbarer Niederschlag:

$BaSO_4 = 0{,}0006$ gr.

0,3624 gr. Fe ergaben 0,5162 gr. $Fe_2O_3 = 99{,}62\,\%$ Fe.

Versuch No. CXXVII.

Wurde ausgeführt wie der vorhergehende, nur wurde nach jedesmaligem Glühen die Substanz von neuem mit dem Glasstab durchmischt, um alle einzelnen Teilchen mit der Flamme gut in Berührung zu bringen.

Je eine halbe Stunde vor dem Gebläse geglüht:

Fe_2O_3 = 0,4997 gr.	
0,4991 »	0,6 mg. Diff.
0,4987 »	0,4 » »
0,4987 »	0 » »

Eine halbe Stunde im elektrischen Ofen geglüht, trat eine Gewichtsveränderung nicht mehr ein. Auf Schwefel geprüft ergab nach 2stündigem Stehen:

$BaSO_4$ = 0,0002 gr.

0,3503 gr. Fe ergaben 0,4987 gr. Fe_2O_3 = 99,59 % Fe.

Versuch No. CXXVIII.

Je eine Viertelstunde vor dem Gebläse geglüht bei sonstigen Bedingungen wie in Versuch CXXVII ergab:

Je eine Viertelstunde vor dem Gebläse:

Fe_2O_3 = 0,5209 gr.	
0,5207 »	0,2 mg. Diff.
0,5205 »	0,2 » »
0,5203 »	0,2 » »
0,5201 »	0,2 » »
0,5201 »	0 » »

Je eine Stunde im elektrischen Ofen geglüht:

Fe_2O_3 = 0,5197 gr.	
0,5196 »	0,4 mg. Diff.
0,5196 »	0,1 » »
	0 » »

Prüfung auf Schwefel ergab Abwesenheit desselben.

Somit war erwiesen, daß, ohne Zuhilfenahme eines elektrischen Ofens, je eine halbe Stunde vor dem Gebläse bei feucht veraschtem Filter samt Niederschlag, unter Wenden des Tiegels und Durchmischen nach jeder Wägung, geglüht werden muß.

Vier weitere Versuche, auf dieselbe Weise ausgeführt und je eine halbe Stunde vor dem Gebläse geglüht, ergaben nach der vierten Wägung jedesmal Gewichtskonstanz, waren kieselsäure- uud schwefelfrei und ergaben folgendes Resultat:

Versuch No. CXXIX.

0,3556 gr. Fe ergaben 0,5063 gr. Fe_2O_3 = 99,60 % Fe.

Versuch No. CXXX.

0,3650 gr. Fe ergaben 0,5196 gr. Fe_2O_3 = 99,58 % Fe.

Versuch No. CXXXI.

0,3398 gr. Fe ergaben 0,4839 gr. Fe_2O_3 = 99,62 % Fe.

Versuch No. CXXXII.

0,3128 gr. Fe ergaben 0,4453 gr. Fe_2O_3 = 99,59 % Fe.

Da das Eisenoxyd weder Kieselsäure noch Schwefel enthielt, so kann der Eisengehalt des Stahldrahtes auf Grund dieser Bestimmungen definitiv als Mittel von diesen letzten, sehr gut übereinstimmenden Werten zu 99,60 % angenommen werden.

Mangansulfid.

Die quantative Überführung von Mangansulfid in Oxydoxydul durch Abrösten wurde von Vestner[1]) ausgeführt wie folgt:

Das trockne Sulfid wurde samt Filterasche im Platintiegel nach leichtem Vorrösten direkt eine Stunde auf dem Gebläse geglüht, da Versuche ergeben hatten, daß die Hitze des Bunsenbrenners nicht ausreicht, um Mangansulfid in Oxydoxydul überzuführen. Das gefundene Gewicht erwies sich übereinstimmend mit dem theoretischen Wert; im elektrischen Ofen trat eine weitere Gewichtsabnahme nicht mehr ein, die Proben erwiesen sich bei der Prüfung als vollständig frei von Schwefel, sowie frei von Kieselsäure. Bei Benützung eines Rosetiegels vollzog sich die Abröstung ebenfalls nach einstündigem Glühen vor dem Gebläse und einmaligem Umwenden.

Um mich von der Richtigkeit dieser Angaben zu überzeugen, habe ich selbst noch eine Reihe von Manganbestimmungen ausgeführt, indem ich das Sulfid nach dem oben beschriebenen Verfahren darstellte und den Niederschlag nach dem Trocknen direkt in Oxydoxydul überzuführen versuchte.

[1]) Inaug. Dissert. pag. 51 und 52.

Abröstversuche im Rosetiegel.

Versuch No. CXXXIII.

Das getrocknete Sulfid wurde samt Filterasche im Rosetiegel zunächst vorsichtig, bis die Hauptmenge des Schwefels wegoxydiert war, erhitzt und dann bei voller Flamme des Bunsenbrenners geglüht. Da nach den Angaben Vestners die Hitze des Bunsenbrenners nicht ausreicht, um Mangansulfid in Oxyoxydul überzuführen, so wurde nach dem Vorrösten auf dem Brenner sofort ein Gebläse benützt. Dabei ergaben sich aus 10 ccm Normallösung folgende Werte:

Je eine Stunde vor dem Gebläse geglüht:

Mn_3O_4 = 0,3756 gr.		
0,3676 »	8,0 mg.	Diff.
0,3542 »	13,4 »	»
0,3522 »	— 2,0 »	»
0,3528 »	+ 0,6 »	»
0,3536 »	+ 0,8 »	»
0,3518 »	— 1,8 »	»
0,3520 »	+ 0,2 »	»

Gewichtskonstanz ließ sich nicht erreichen.

Das Röstprodukt wurde mit konzentrierter Salzsäure in Lösung gebracht, eingedampft, mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, abfiltriert, vollständige Abwesenheit von Kieselsäure konstatiert und das Filtrat mit Bariumchlorid auf Schwefel in Form von Schwefelsäure geprüft. Es entstand sofort ein nicht unbedeutender Niederschlag von Baryumsulfat. Abfiltriert, geglüht und gewogen wurde gefunden:

$BaSO_4$ = 0,0036 gr.

Versuch No. CXXXIV.

Ein Kontrollversuch ergab unter den gleichen Bedingungen keine kürzere Glühdauer und wies einen Schwefelgehalt auf von:

$BaSO_4$ = 0,0032 gr.

Versuch No. CXXXV.

Da bei so anhaltendem Glühen auf dem Gebläse im Rosetiegel weder Gewichtskonstanz, noch ein schwefelfreies

Röstprodukt zu erhalten war, nahm ich die nächsten Versuche im Platintiegel vor.

Abröstversuche im Platintiegel.

Wiederum wurde nach dem Vorrösten auf dem Brenner je eine Stunde auf dem Gebläse geglüht. Dabei ergaben sich folgende Gewichtsdifferenzen:

Mn_3O_4 = 0,3860 gr.		
0,3798 »	— 6,2 mg.	Diff.
0,3804 »	+ 0,6 »	»
0,3796 »	— 0,8 »	»
0,3818 »	+ 2,2 »	»
0,3796 »	— 2,2 »	»
0,3794 »	— 0,2 »	»
0,3797 »	+ 0,3 »	»

Kieselsäure war wiederum abwesend. Das im Porzellantiegel gelöste Röstprodukt reagierte auf Zusatz von Baryumchlorid sofort auf Schwefelsäure:

$$BaSO_4 = 0{,}0021 \text{ gr.}$$

Versuch No. CXXXVI.

Das Sulfid kam diesmal in den Platintiegel, als zwar das Filter getrocknet, der Niederschlag selbst jedoch noch feucht war. Dann wurde vorsichtig vor kleiner Flamme erhitzt und eine halbe Stunde vor dem Brenner geglüht, dann wurde die Substanz, welche diesmal beim Berühren mit dem Glasstab pulverförmig zerfiel, während sich früher beim trockenen Veraschen sehr harte Klümpchen gebildet hatten, noch vollkommen zerkleinert und vor dem Gebläse je eine Stunde geglüht.

Mn_3O_4 = 0,3864 gr.		
0,3857 »	— 0,7 mg.	Diff.
0,3805 »	— 5,2 »	»
0,3857 »	+ 5,2 »	»
0,3854 »	— 0,3 »	»
0,3786 »	— 6,8 »	»
0,3858 »	+ 7,2 »	»
0,3856 »	— 0,2 »	»

An Schwefel wurde gefunden:
$BaSO_4$ = 0,0006 gr.

Versuch No. CXXXVII.

Um die beim Glühen fest zusammengebackene Masse wieder staubfein zu erhalten und so jedes einzelne Teilchen leichter mit der Flamme in Berührung zu bringen, wurde diesmal nach jeder Wägung mit dem Glasstab abermals zerkleinert und der Tiegel während des Röstens öfters gewendet. Dabei ergaben sich, je eine Stunde geglüht, folgende Zahlen:

Mn_3O_4 = 0,3805 gr.		
0,3772 »	— 3,3 mg.	Diff.
0,3724 »	— 4,8 »	»
0,3726 »	+ 0,2 »	»
0,3709 »	— 1,7 »	»
0,3702 »	— 0,7 »	»
0,3714 »	+ 1,2 »	»
0,3706 »	— 0,8 »	»

Auf Schwefel untersucht ergab sich auch nach 24stündigem Stehen vollständige Abwesenheit desselben.

Da jedoch bei so langem Glühen eine Gewichtskonstanz nicht zu erreichen war und infolgedessen das Oxydoxydul seiner wechselnden Zusammensetzung halber nicht quantitativ bestimmt werden konnte, versuchte ich im Folgenden, ob sich nicht durch kürzere Glühdauer Gewichtskonstanz bei schwefelfreiem Röstprodukt erreichen ließ. Um das jeweilige Ergebnis an gewonnenem Oxyd genau bestimmen zu können, wurden jedesmal 10 ccm der Normallösung abgewogen und das Volumen auf 10 ccm berechnet. 10 ccm Manganchlorürlösung entsprachen

0,3844 gr. Mn_3O_4.

Versuch No. CXXXVIII.

Feucht verascht, gut zerkleinert, nach jedem Glühen abermals durchgerührt, eine Stunde am Brenner erhitzt und je eine Viertelstunde vor dem Gebläse geglüht:

Mn_3O_4 = 0,4049 gr.	19,6 mg. Diff.
0,3853 »	0,6 » »
0,3847 »	0 » »
0,3847 »	

Gewichtskonstanz ergab sich somit nach dem vierten Glühen. Eine Reaktion auf Schwefelsäure trat in dem gelösten Oxyd nach einstündigem Stehen ein:

$BaSO_4$ = 0,0005 gr.

Gefundenes Oxyd:

Mn_3O_4 = 0,3847 gr.

Versuch No. CXXXIX.

Je eine halbe Stunde vor dem Gebläse geglüht:

Mn_3O_4 = 0,3911 gr.	4,9 mg. Diff.
0,3862 »	1,9 » »
0,3843 »	0 » »
0,3843 »	

Auch diesmal entstand beim vierten Glühen Gewichtskonstanz. Schwefel konnte auch nach 24stündigem Stehen nicht nachgewiesen werden:

Mn_3O_4 = 0,3843 gr.

Vier weitere, auf dieselbe Weise ausgeführte Versuche ergaben jedesmal bei der vierten Wägung Gewichtskonstanz und waren frei von Kieselsäure und Schwefel.

Versuch No. CXL.

Von 10 ccm Manganchlorürlösung wurden gefunden:

Mn_3O_4 = 0,3847 gr.

Versuch No. CXLI.

Mn_3O_4 = 0,3844 gr.

Versuch No. CXLII.

Mn_3O_4 = 0,3846 gr.

Versuch No. CXLIII.

Mn_3O_4 = 0,3847 gr.

Versuch No. CXLIV.

Wurde wieder im Rosetiegel ausgeführt, um zu sehen, ob sich unter den neuen Bedingungen nicht ein gleich-

günstiges Resultat erzielen ließe, wie im Platintiegel. Bei je einstündigem Glühen wurde keine Gewichtskonstanz erreicht; doch war das Röstprodukt frei von Schwefel.

Versuch No. CXLV.

Beim Glühen von je einer halben Stunde auf dem Gebläse im Rosetiegel, erreichte ich zwar bei der fünften Wägung Konstanz, doch fanden sich an

$BaSO_4 = 0{,}0009$ gr.

Verwertung der gewonnenen Ergebnisse für die analytische Praxis.

Im ersten Abschnitt der vorliegenden Untersuchungen wurde die bereits von Vestner in ihren Grundzügen ausgearbeitete Methode der Fällung des Eisens, Mangans, Nickels und Kobalts mittels Ammoniak in heißer, schwefelwasserstoffgesättigter Lösung einer sorgfältigen Kontrolle unterzogen, wobei sich die Vestner'schen Angaben nach verschiedenen Richtungen als einer Berichtigung, bezw. Ergänzung bedürftig erwiesen. Der zweite Teil meiner Arbeit galt der direkten Überführung der Sulfide der genannten Metalle in wägbare Sauerstoffverbindungen (bezw. Metall), wobei sich ebenfalls Gelegenheit bot, mehrere Angaben Vestners richtig zu stellen und präciser zu fassen. Ich kann wohl darauf verzichten, die Vorteile, die jedes der genannten Verfahren für sich sowohl wie im besonderen ihre Kombination bei der quantitativen Analyse bieten, besonders hervorzuheben, denn jeder halbwegs erfahrene Analytiker kennt die Mängel der Schwefelammoniumfällung und scheut mit Recht den Zeitverlust, der mit der Überführung der erhaltenen Sulfide in eine der üblichen Wägungsformen nach vorhergegangener Auflösung in Säure und darauffolgender Abscheidung als Hydroxyd, Superoxydhydrat etc. verbunden ist; denn die Methode der direkten Bestimmung als Sulfide nach Rose hat sich, wie die verschiedenen Urteile über dieselbe zur Genüge beweisen, nicht einmal bei der Bestimmung des Kupfers als hinreichend zuverlässig erwiesen, trotzdem gerade dieser Fall weitaus am sorgfältigsten durch-

gearbeitet ist. In Anbetracht der Bevorzugung, deren sich voraussichtlich das hier empfohlene Verfahren in Zukunft in analytischen Kreisen erfreuen wird, halte ich es für geboten, hier zusammenfassend eine detailierte Arbeitsvorschrift zu geben:

Hat man die vier Metalle Mangan, Eisen, Nickel und Kobalt gleichzeitig zur Abscheidung zu bringen, so verfährt man am besten wie folgt:

Die neutrale Flüssigkeit (Anwesenheit von freier Mineralsäure ist bei Gegenwart von Mangan nur bis zu einer Höchstkonzentration von $^1/_{100}$ normal zulässig) wird in einem Erlenmeyerkolben, dessen Größe am besten so gewählt wird, daß die Lösung mit dem zugegebenen Ammoniak nicht mehr als die Hälfte und nicht weniger als ein Viertel von dem Volumen des Kolbens einnimmt, zum Kochen erhitzt und hierauf ca. zwei Minuten ein flotter Schwefelwasserstoffstrom eingeleitet. Nun gibt man, ohne das Erhitzen zu unterbrechen, bei starkem Einleiten von Schwefelwasserstoff 5fach normales Ammoniak in sehr großem Überschuß in einem Gusse zu. Die Größe des Überschusses an Ammoniak richtet sich hauptsächlich nach der Menge des zu fällenden Mangans. Bei einer $^1/_{10}$ normalen Konzentration dieses Metalls sind 30 ccm 5fach normales Ammoniak nötig, um die Fällung noch quantitativ zu gestalten. Ist Mangan nicht anwesend, so gibt man am besten die doppelte Menge des theoretisch benötigten Ammoniaks zu. Hierauf setzt man das Einleiten eines starken Schwefelwasserstoffstroms unter stetem Kochen 20 Minuten lang fort, unterbricht nun den Gasstrom, läßt absitzen und überzeugt sich von der Vollständigkeit der Fällung durch Zugabe eines Tropfens Ammoniak. Entsteht kein weiterer Niederschlag mehr, so kocht man, um ein gutes und schnelles Absitzen des Sulfids zu erreichen und eine klare Flüssigkeit zu erhalten unter abermaligem Einleiten von Schwefelwasserstoff dreimal je zwei Minuten auf und läßt wiederum absitzen. Die überstehende Flüssigkeit klärt sich rasch und kann nun kochend heiß sehr bequem filtriert werden.

Das Nachspülen des Niederschlags geschieht mit Waschwasser, welches sowohl auf Schwefelammon, wie auf Ammonnitrat $^1/_{10}$ normal ist und eine stete Temperatur von mindestens 75^0 besitzt. Hiebei ist besonders darauf zu achten, daß der Niederschlag auf dem Filter stets von heißer Flüssigkeit bedeckt bleibt und Waschwasser sowohl, wie alles zum Filtrieren nötige bereits vor Beginn dieser Operation gebrauchsfähig hergerichtet ist. Bei Einhaltung dieser Bedingungen gelingt es stets, einen sehr gut filtrierenden Niederschlag zu erhalten, der sich nicht im geringsten an den Glaswänden ansetzt und mit Leichtigkeit auf das Filter gespült werden kann. Filtrat und Waschwasser bleiben stets klar und frei von Metall. Hat man Eisen zu fällen, so darf auch der im Kölbchen befindliche Niederschlag während des Filtrierens nicht trocken werden, da er sonst bedeutend schwerer auf das Filter zu spülen ist.

Interessant ist das verschiedene Verhalten der einzelnen Metalle bei dieser Fällung in Bezug auf Ammoniak, Schwefelwasserstoff und die einzuhaltende Temperatur.

Wie erwähnt, fallen alle vier Metalle am besten aus neutraler Lösung bei großem Ueberschuß an Ammoniak unter starkem Einleiten von Schwefelwasserstoff bei Siedetemperatur aus. Während Mangan bezüglich Einhaltens dieser Bedingungen die höchsten Anforderungen stellt, genügt bei Eisen bereits die dreifache Menge des berechneten Ammoniaks und ist eine bei 95^0 ausgeführte Fällung noch quantitativ. Nickel fällt bei 80^0 noch vollständig aus und genügt zur Fällung bereits die doppelte Menge des berechneten Ammoniaks bei mäßig starkem Schwefelwasserstoffstrom. Kobalt ist gegen Temperaturschwankungen noch bedeutend weniger empfindlich, sodaß sogar, was bei den übrigen drei Metallen ziemlich vermieden werden muß, Abkühlung des Niederschlags auf dem Filter eintreten darf und mit Waschwasser von 40^0 noch gut gewaschen werden kann, ohne daß Trübung im Filtrat sich zeigt. Nickel, Kobalt und Eisen unterscheiden sich auch insoferne von Mangan, als Anwesenheit von freier Mineralsäure auf den Verlauf der Fällung ohne Einfluß bleibt, so-

bald nur die der Säure äquivalente Menge Ammoniak mehr hinzugegeben wird, während bei Mangan bereits ganz geringe Mengen freier Säure verzögernd einwirken und eine Höchstkonzentration von $^1/_{100}$ normal überhaupt nicht überschritten werden darf, soll die Fällung noch gut und quantitativ von statten gehen.

Zwecks Überführung in eine wägbare Sauerstoffverbindung wird nun das auf die eben beschriebene Weise abgeschiedene Sulfid, nachdem es bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen ist, nur solange im Trockenschrank gelassen, bis zwar das Filter getrocknet, der Niederschlag selbst jedoch noch feucht ist. Hierauf bringt man Filter samt Niederschlag in einen ausgeglühten und gewogenen Rosetiegel (bei Mangan in einen Platintiegel), verascht sehr vorsichtig bei ganz kleiner Flamme, welche nur allmählich vergrößert wird, glüht eine halbe Stunde auf dem Brenner, läßt erkalten und zerkleinert nun die sehr leicht zu Pulver zerfallende Masse noch vollends staubfein mit einem Glasstab, den man wieder mit einem feuchten Filterteilchen reinigt, letzteres gibt man zur Substanz. Es wird nun abermals eine halbe Stunde vor dem Brenner geglüht, wieder zerkleinert und durchgemischt, um so alle Sulfidteilchen mit der Flamme gut in Berührung zu bringen und so lange je eine halbe Stunde auf dem Gebläse erhitzt, bis Gewichtskonstanz, bezw. bei Kobalt Gewichtszunahme, eintritt. Dabei ist es nötig, soll das Oxyd vollständig frei von Schwefel erhalten werden, die Substanz nach jedesmaligem Glühen wieder gut durchzumischen. Bereits bei der vierten Wägung ändert sich auf diese Weise das Gewicht nicht mehr, die erhaltenen Resultate sind stets befriedigend, die Filtrate durchwegs frei von Kieselsäure und Schwefel.

Während der Gehalt an Metall bei Mangan, Eisen und Nickel direkt aus der Sauerstoffverbindung berechnet werden kann, muß die Kobaltsauerstoffverbindung ihrer wechselnden Zusammensetzung halber, im Wasserstoffstrom auf dem Verbrennungsofen zu Metall reduziert werden, eine Operation, die bereits beim zweiten, je eine halbe Stunde langen Glühen zu dem gewünschten Resultat führt.

III. Über die Fällung, des Mangans, Eisens, Nickels und Kobalts aus neutralen und schwachsauren Cloridlösungen unter Änderung der Metall- und Säurekonzentration.

Mit Rücksicht auf den praktischen Fall der Trennung des Zinks von den im Titel genannten Metallen ist es von ausschlaggebender Bedeutung, diejenigen Bedingungen genau zu kennen, unter denen ein Ausfallen derselben mit dem Schwefelzink zu erwarten steht. Vestner hat bereits eine vollständige, hierauf bezügliche Versuchsreihe durchgeführt und zwar für die stets gleichbleibende Konzentration ($^1/_{10}$ normal) in Bezug auf den Metallgehalt. Er hat dabei gefunden, daß für diesen Fall ein Ausfallen der genannten Metalle mit dem Zink nicht zu befürchten ist, daß sogar im Gegenteil mit den beigemengten Metallen stets eine kleine Menge Zink in Lösung bleibt, die aber durch eine Nachfällung wieder gewonnen werden kann.

Da bei analytischen Arbeiten die zehntel normale Metallkonzentration wohl kaum je wesentlich überschritten werden dürfte, so genügen die Feststellungen Vestners für die weitaus größte Zahl der in der Praxis vorkommenden Fälle. Anders verhält es sich dagegen, wenn, wie z. B. bei präparativen Arbeiten, namentlich bei der Herstellung chemisch reiner Salze des Nickels und Kobalts, bedeutend höhere Metallkonzentrationen vorliegen.

Es hat sich gezeigt, daß unter solchen Umständen recht beträchtliche Mengen Sulfid ausfallen können. Um nun die Grenzen der Fällbarkeit bezw. Nichtfällbarkeit zu ermitteln, habe ich unter Veränderung der Metall- und Säurekonzentration Versuchsreihen angestellt, deren Ergebnisse aus den folgenden Tabellen ersichtlich sind. Konstant blieb bei sämtlichen Versuchen das Fällungsvolumen (10 ccm), die Einleitungsdauer für Schwefelwasserstoff (eine Stunde) und die Geschwindigkeit dieses Gases. (Ungefähr ein Liter pro Minute.) Gefällt wurde sowohl in der Hitze (Siedetemperatur) als auch bei gewöhnlicher Temperatur.

a) Fällungen aus neutraler Lösung bei verschiedener Metallkonzentration.

Versuche No. CXLVI—CLXIX.

	In der Kälte.				Bei Siedetemperatur.			
Metallkonzentr.	Mn.	Fe.	Ni.	Co.	Mn.	Fe.	Ni.	Co.
	Mn_3O_4 mg.	Fe_2O_3 mg.	NiO mg.	Co_3O_4 mg.	Mn_3O_4 mg.	Fe_2O_3 mg.	NiO mg.	Co_3O_4 mg.
1 f. norm.	0	0,0	5,8	44,4	0	0	91,8	29,0
2 f. norm.	0	0,6	8,6	67,4	0	0,9	117,6	54,2
3 f. norm.	0	2,7	42,1	75,1	0	2,4	136,5	65,0

b) Fällungen bei verschiedener Säurekonzentration.

1. Metallkonzentration 1fach normal.

Versuche No. CLXX—CCXVII.

	In der Kälte.				Bei Siedetemperatur.			
Salzsäurekonzentr.	Mn.	Fe.	Ni.	Co.	Mn.	Fe.	Ni.	Co.
	Mn_3O_4 mg.	Fe_2O_3 mg.	NiO mg.	Co_3O_4 mg.	Mn_3O_4 mg.	Fe_2O_3 mg.	NiO mg.	Co_3O_4 mg.
$\frac{n}{1}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\frac{n}{10}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\frac{n}{50}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\frac{n}{100}$	0	0	0	0,3	0	0	3,6	3,2
$\frac{n}{500}$	0	0	0,8	28,1	0	0	47,8	13,6
$\frac{n}{1000}$	0	0	3,5	35,1	0	0	90,4	18,8

2. Metallkonzentration 2fach normal.
Versuche No. CCXVIII—CCLXV.

Salzsäurekonzentr.	In der Kälte.				Bei Siedetemperatur.			
	Mn.	Fe.	Ni.	Co	Mn.	Fe.	Ni.	Co.
	Mn_3O_4 mg.	Fe_2O_3 mg.	NiO mg.	Co_3O_4 mg.	Mn_3O_4 mg.	Fe_2O_3 mg.	NiO mg.	Co_3O_4 mg.
$\frac{n}{1}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\frac{n}{10}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\frac{n}{50}$	0	0	0	0	0	0	1,4	2,8
$\frac{n}{100}$	0	0	0,4	1,2	0	0	48,2	15,4
$\frac{n}{500}$	0	0	3,3	39,6	0	0	101,2	30,8
$\frac{n}{1000}$	0	0	5,6	45,0	0	0	110,7	31,3

3. Metallkonzentration 3fach normal.
Versuche No. CCLXVI—CCCXIII.

Salzsäurekonzentr.	In der Kälte.				Bei Siedetemperatur.			
	Mn.	Fe.	Ni.	Co.	Mn.	Fe.	Ni.	Co.
	Mn_3O_4 mg.	Fe_2O_3 mg.	NiO mg.	Co_3O_4 mg.	Mn_3O_4 mg.	Fe_2O_3 mg.	NiO mg.	Co_3O_4 mg.
$\frac{n}{1}$	0	0	0	0	0	0	0	0
$\frac{n}{10}$	0	0	0	0	0	0	2,3	0
$\frac{n}{50}$	0	0	0,2	0	0	0	16,7	6,2
$\frac{n}{100}$	0	0	1,1	8,1	0	0	51,2	19,6
$\frac{n}{500}$	0	0	3,4	42,1	0	0	68,0	29,5
$\frac{n}{1000}$	0	0	14,0	50,6	0	0	129,2	38,8

Das Ergebnis dieser Versuche ist in mehrfacher Beziehung interessant. Wir entnehmen denselben, daß Manganchloridlösung bei keiner der gewählten Bedingungen, nicht einmal bei dreifach normaler Konzentration, fällbar ist und daß auch Eisensalz-Lösungen nur bei Abwesenheit freier Mineralsäure in sehr untergeordnetem Grade zersetzt werden. Bei den Versuchen mit Nickel- und Kobaltsalz-Lösungen zeigt sich eine auffallende Differenzierung je nach dem Fällen in der Hitze und in der Kälte. Während beim Einleiten von Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur durchwegs mehr Kobaltsulfid gefällt wird, kehrt sich dieses Verhältnis bei der Fällung in der Hitze um, indem heiße Nickellösungen unter sonst gleichen Umständen reichlichere Sulfidabscheidung geben als Kobaltlösungen. Es hängt diese Erscheinung aller Wahrscheinlichkeit nach mit dem Übergang des Nickelsulfids in eine schwer lösliche krystallinische Modifikation zusammen[1]), wodurch die Gleichung

$$Me\,Cl_2 + H_2S \quad Me\,S + 2\,HCl$$

ihre Umkehrbarkeit, wie sie für Zink, Mangan und Eisen zutrifft, teilweise einbüßt, indem der Verlust der Reaktion im Sinne von rechts nach links, die sogenannte Gegenreaktion, infolge der Schwerlöslichkeit des Nickelsulfids bis zu einem gewissen Grade gehemmt wird.

Jedenfalls geht aus diesen Untersuchungen hervor, daß man, streng genommen, nur das Mangan zu den durch Schwefelwasserstoff nicht fällbaren Metallen rechnen darf, ebenso wie das Gegenteil von einer Reihe von Autoren bereits früher für Zink nachgewiesen, während Nickel-, Kobalt- und Eisensulfid unter Umständen mit Schwefelwasserstoff auch aus sauren Lösungen in größerem oder geringerem Grade gefällt werden. Will man aber, wie es

---

[1]) Bambigny Compt. Rend. 94, pag. 1417—1419 (1882) schreibt dem krystallinischen Sulfid noch die Eigenschaft zu, infolge seiner wechselnden Beständigkeit durch successive Zersetzung als Schwefelwasserstoffüberträger zu wirken.

sich aus praktischen Gründen kaum umgehen läßt, eine besondere analytische Gruppe der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle in bisher geläufigem Umfang aufrecht erhalten, so wird es nötig sein, den Konzentrationsverhältnissen viel mehr Beachtung zu schenken, als es bisher üblich war.

Schluss-Bemerkungen.

Das im ersten Abschnitt dieser Arbeit eingehend geprüfte und in mehrfacher Beziehung verbesserte Vestner'sche Fällungsverfahren, über dessen Ausführung ich pag. 55 eine erschöpfende Anweisung gab und das besonders zur Trennung der ein Sulfid bildenden Metalle der Schwefelammoniumgruppe (einzeln oder summarisch) von den Alkalien und alkalischen Erden sich eignet, bietet so wesentliche Vorteile gegenüber der älteren Fällungsmethode mit Schwefelammonium, daß man in Zukunft wohl ausschließlich von der Anwendung des letzteren absehen wird. Der Umstand, daß bei diesem neuen Verfahren stets kieselsäurefreie Niederschläge erhalten werden, macht uns die Methode besonders wertvoll und dürfte dieselbe nicht nur da, wo es sich um Trennungszwecke handelt, sondern auch zur Ausführung einfacher Fällungen den meisten anderen vorzuziehen sein. Bei der sachgemäßen weiteren Verarbeitung der auf diesem Wege gewonnen Sulfidniederschläge d. h. bei der direkten Überführung in wägbare Sauerstoffverbindungen (bezw. Metall) war vor allem die Aufgabe zu lösen, den Schwefel quantitativ zu eliminieren. Die in dieser Richtung von Vestner gegebenen Vorschriften genügen nach meiner Erfahrung bei weitem nicht, dieses Ziel in wünschenswertem Maße zu erreichen. Daß dies jedoch bei der geeigneten Wahl der Versuchsbedingungen tatsächlich möglich ist, beweisen die Resultate der im zweiten Abschnitt dieser Arbeit ausgeführten abschließenden Versuche, bei denen stets schwefel- und kieselsäurefreie Oxyde (bezw. Metall) zur Wägung gebracht werden konnten. (Beleganalysen für Mangan-Versuche No. CXL—CXLIII, für Nickel No. CX und CXI, für Eisen No. CXXIX—CXXXII, für Kobalt No. CXVI—CXVII.)

Der dritte Abschnitt dieser Arbeit stellt eine Fortsetzung der Vestner'schen Versuchsreihen dar und erbringt den Nachweis einer interessanten Anomalie im Verhalten neutraler und schwachsaurer Nickel- und Kobaltlösungen verschiedener Konzentration gegen Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur und in der Siedehitze.